

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen d brevets



(11)

**EP 0 850 638 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**01.07.1998 Bulletin 1998/27**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **97402863.1**

(22) Date de dépôt: **27.11.1997**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorité: **23.12.1996 FR 9615895**

(71) Demandeur: **L'OREAL**

**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Rondeau, Christine**  
**78500 Sartrouville (FR)**

• **Cotteret, Jean**

**78480 Verneuil Sur Seine (FR)**

• **De La Mettrie, Roland**

**78110 Le Vesinet (FR)**

(74) Mandataire: **Miazputen, Laurent**

**L'OREAL**

**Département Propriété Industrielle**

**Centre Charles Zviak**

**90, rue du Général Roguet**

**92583 Cllichy Cédex (FR)**

(54) **Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

(57) L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base

d'oxydation en association au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

**EP 0 850 638 A1**

## Description

La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation en association avec au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est-à-dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampoings.

La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations riches en reflets tout en présentant de bonnes propriétés de ténacité.

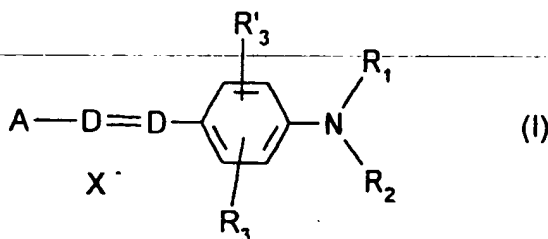
Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois riches en reflets et tenaces en associant :

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un colorant direct cationique de formules (I) et/ou (II) et/ou (III) et/ou (III') ci-après définies, et
- au moins un agent oxydant.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

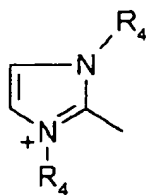
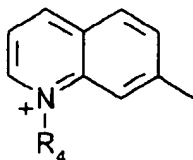
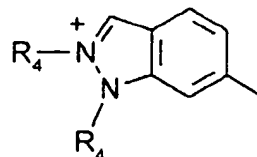
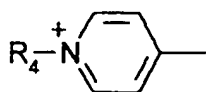
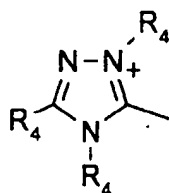
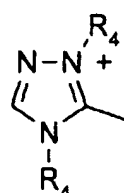
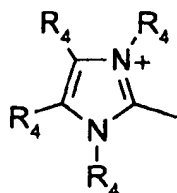
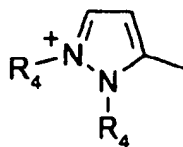
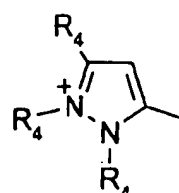
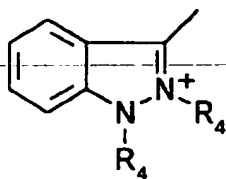
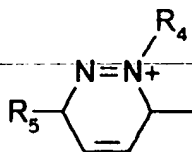
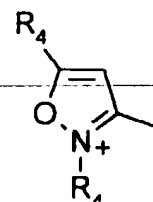
- au moins une base d'oxydation
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

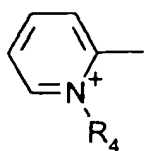
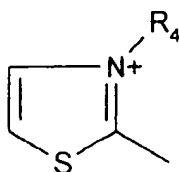
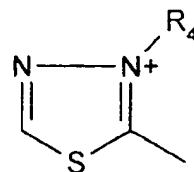
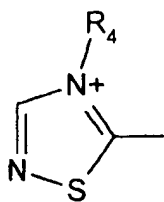
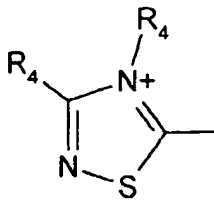
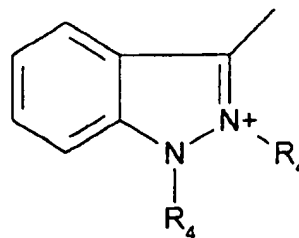
a) les composés de formule (I) suivante :



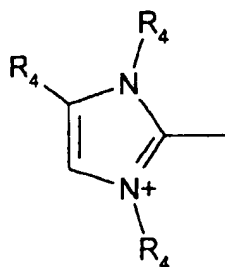
dans laquelle :

- D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ou formant avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>3</sub> et R'<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou acétyloxy,
- X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'ion méthyl sulfate et l'acétate,
- A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>A<sub>4</sub>A<sub>5</sub>A<sub>6</sub>A<sub>7</sub>A<sub>8</sub>A<sub>9</sub>A<sub>10</sub>A<sub>11</sub>A<sub>12</sub>

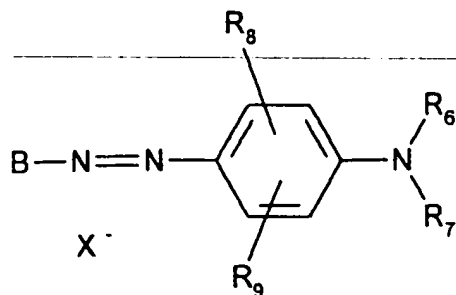
A<sub>13</sub>A<sub>14</sub>A<sub>15</sub>A<sub>16</sub>A<sub>17</sub>A<sub>18</sub>

et

A<sub>19</sub>

dans lesquelles R<sub>4</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R<sub>5</sub> représente un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A<sub>4</sub> ou A<sub>13</sub> et que R<sub>3</sub> est différent d'un radical alcoxy, alors R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

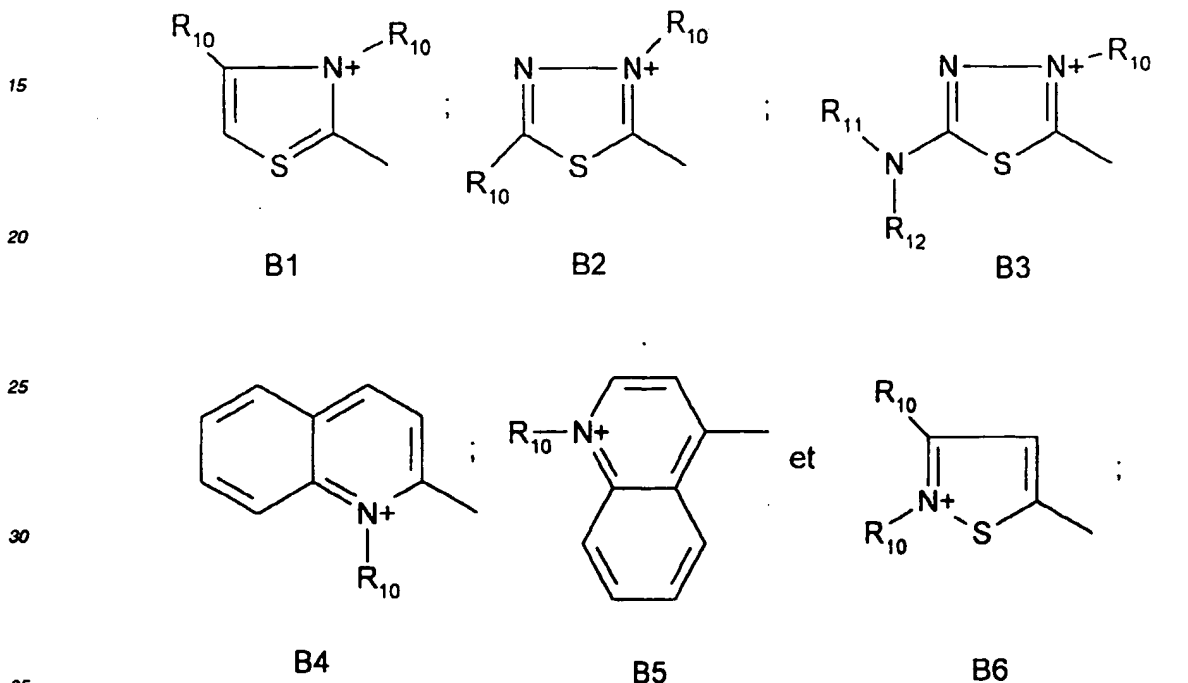
b) les composés de formule (II) suivante :



(II)

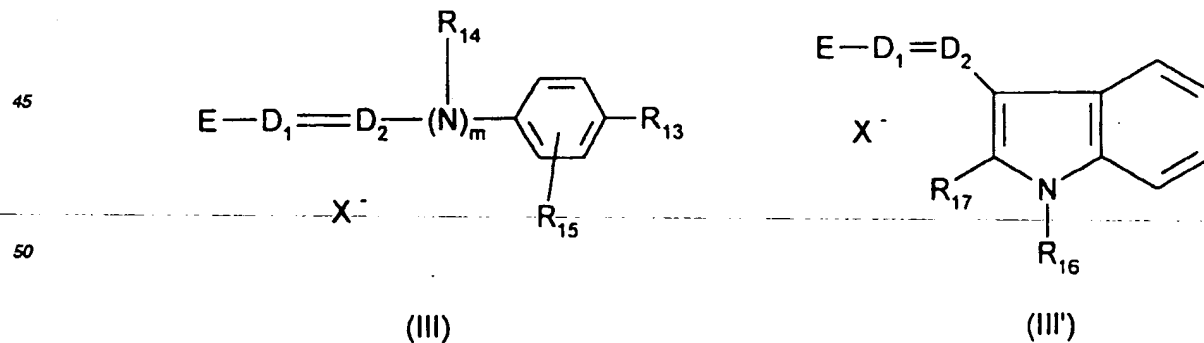
dans laquelle :

- $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupe amino, un radical 4'-aminophényl ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,
- $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



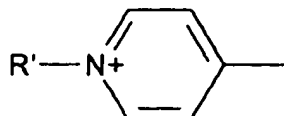
dans lesquelles :

- $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

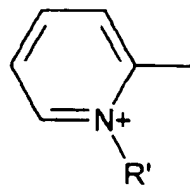
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlorure, l'iode ou le fluor,
- $R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $D_1$  et  $D_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement  $-CH$ ,
- $m = 0$  ou  $1$ ,

étant entendu que lorsque  $R_{13}$  représente un groupement amino non substitué, alors  $D_1$  et  $D_2$  représentent simultanément un groupement  $-CH$  et  $m = 0$ ,

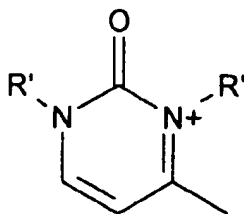
- $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- $E$  représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



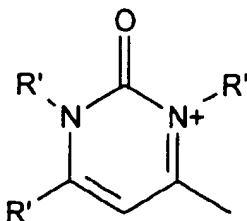
E1



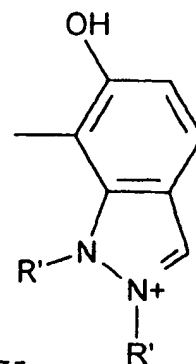
E2



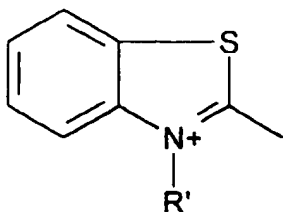
E3



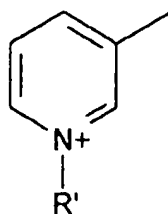
E4



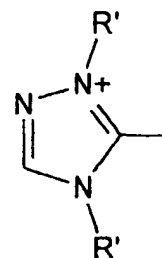
E5



E6



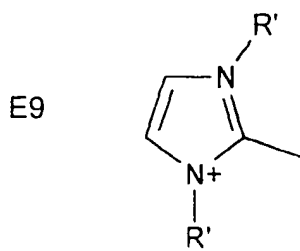
E7



E8

dans lesquelles  $R'$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

- lorsque  $m = 0$  et que  $D_1$  représente un atome d'azote, alors  $E$  peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; et

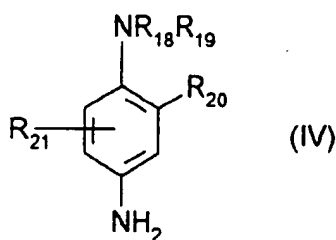
- au moins un agent oxydant.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent d'aboutir à des colorations dans des nuances lumineuses présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampooings.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les bases d'oxydation pouvant être utilisées dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>19</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

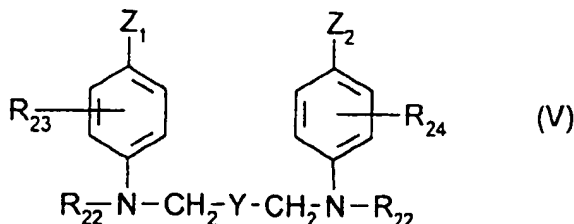
R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>21</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl oxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyl oxy paraphénylènediamin , et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

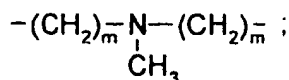
$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{25}$  dans lequel  $R_{25}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_{22}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont le reste amino peut être substitué,

$R_{23}$  et  $R_{24}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$Y$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

$-(CH_2)_n$  ;  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m$  ;  $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m$  et

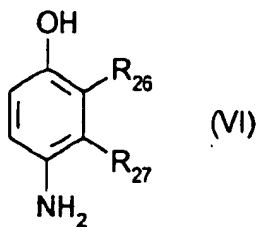


dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (V), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :





dans laquelle :

$R_{26}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyl en  $C_1-C_4$ , alcoxy ( $C_1-C_4$ )alkyle ( $C_1-C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_{27}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyl en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle ( $C_1-C_4$ ),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{26}$  ou  $R_{27}$  représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (VI) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

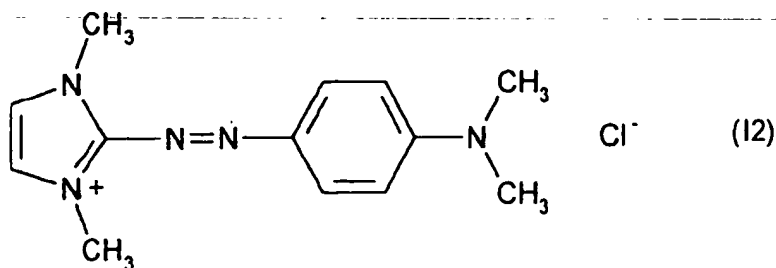
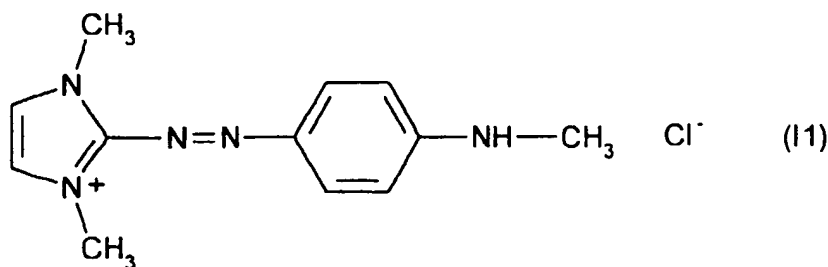
Parmi dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

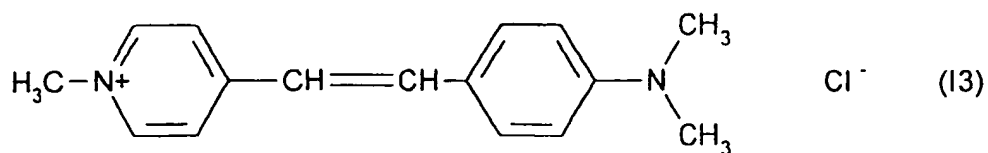
Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :

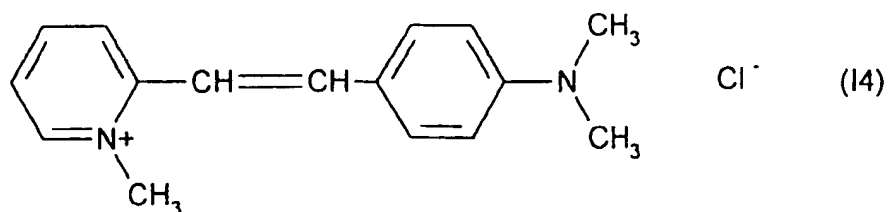


5



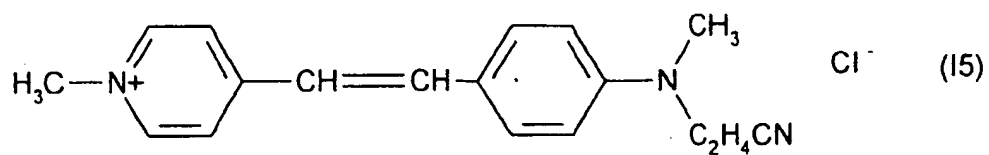
10

15



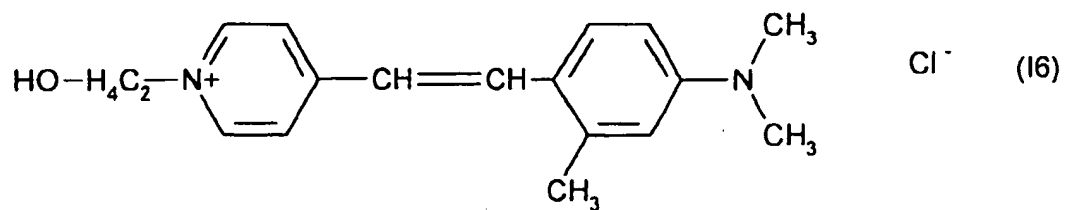
20

25



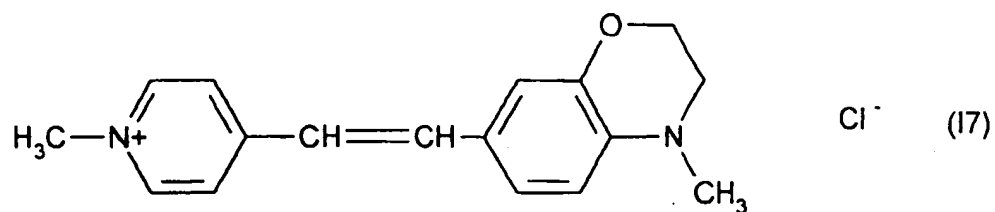
30

35



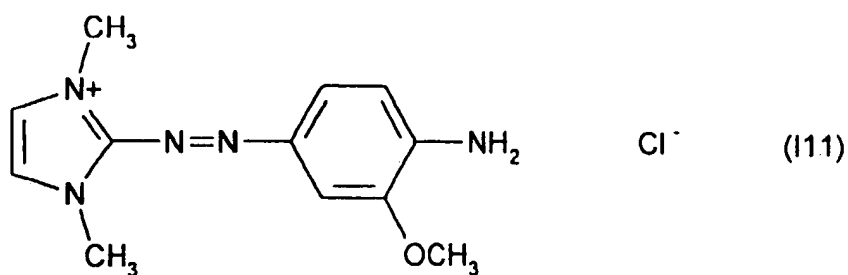
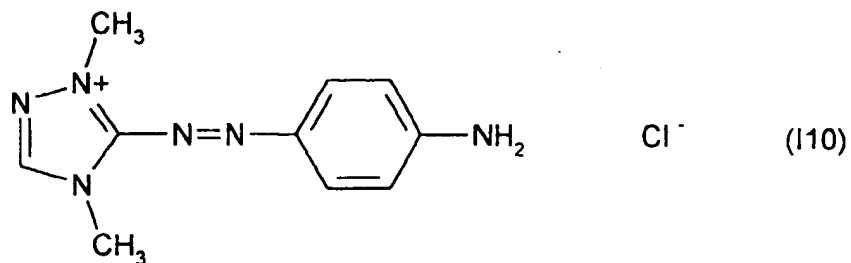
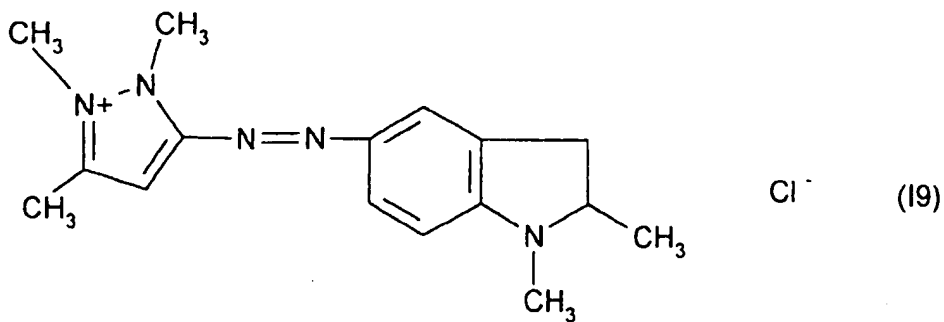
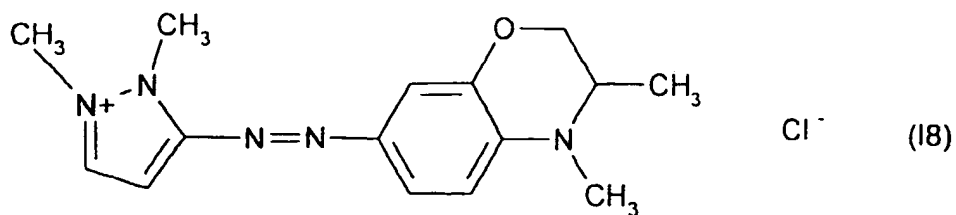
40

45

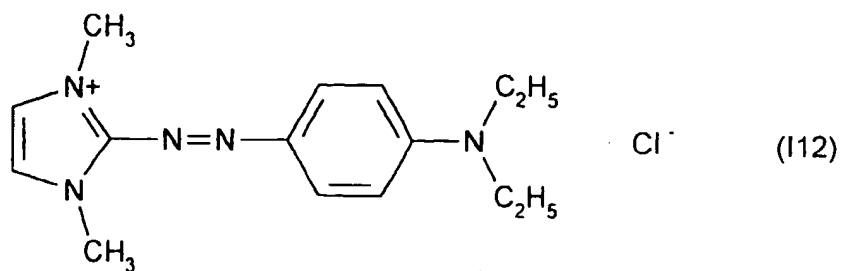


50

55

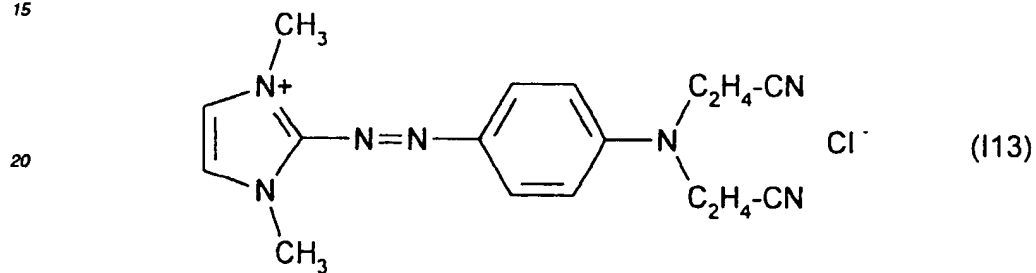


5



10

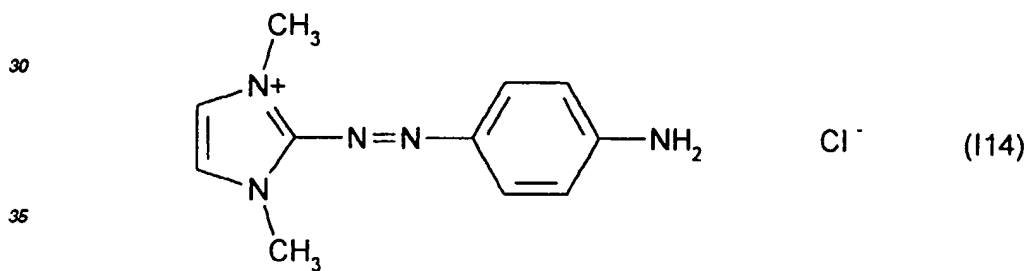
15



20

25

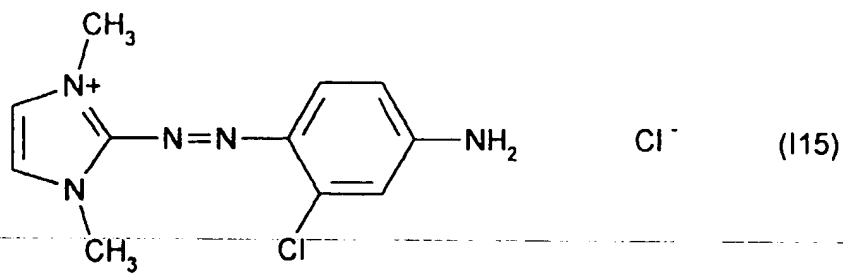
30



35

40

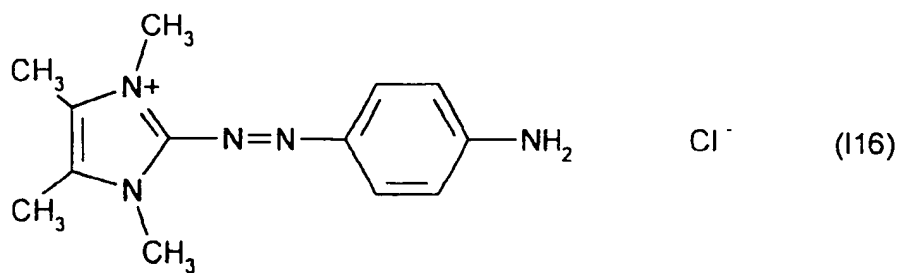
45



50

55

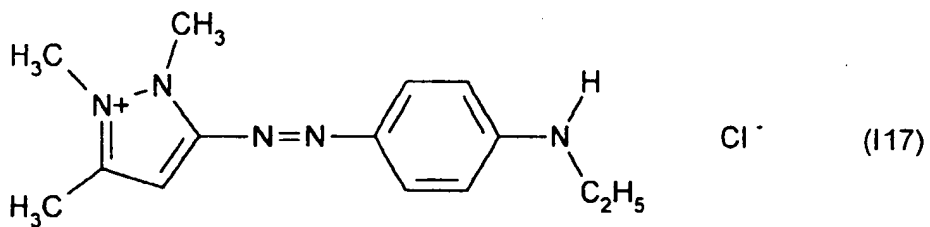
5



10

15

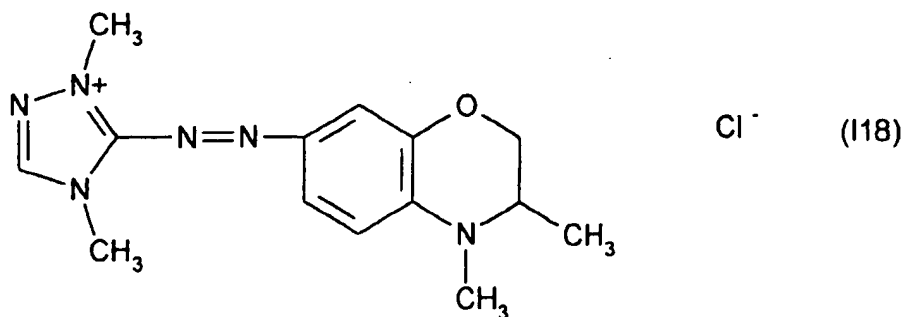
20



25

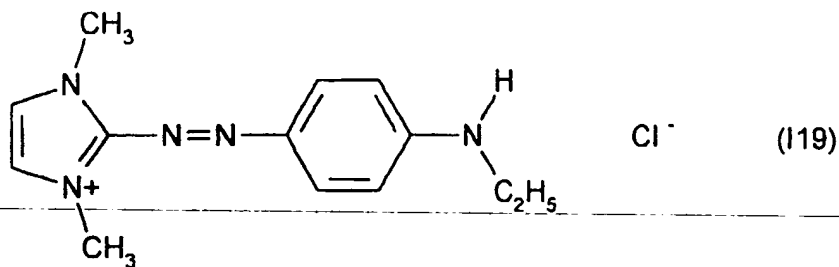
30

35



40

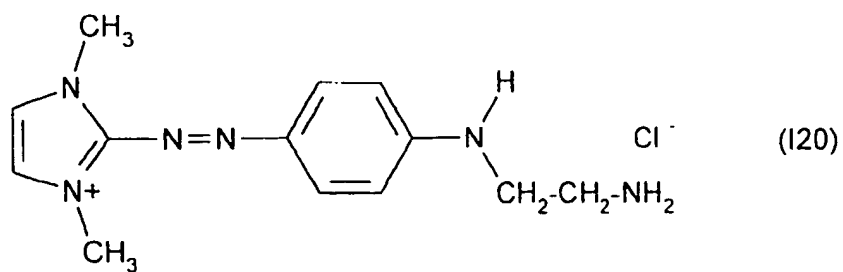
45



50

55

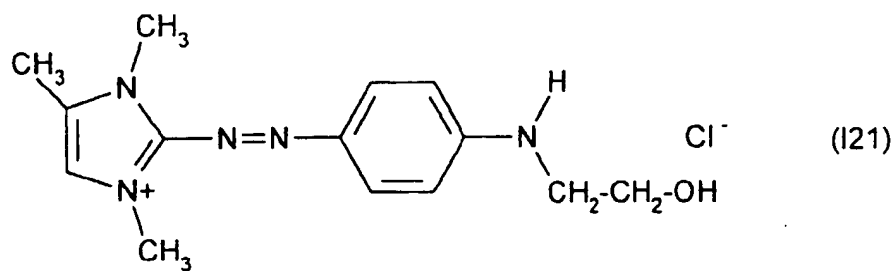
5



10

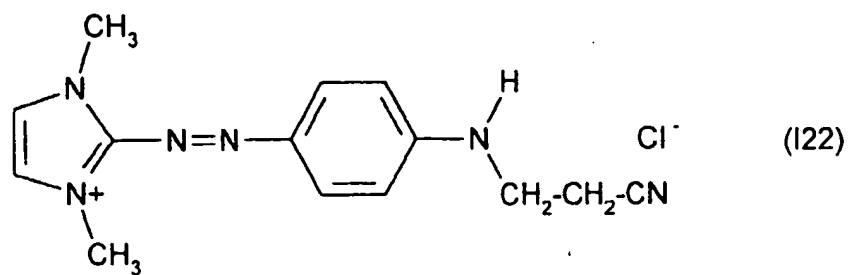
15

20



25

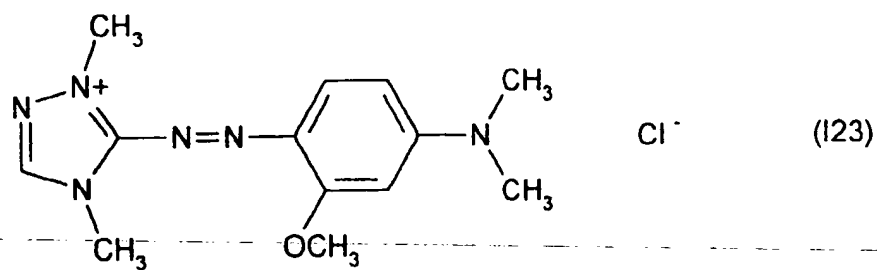
30



35

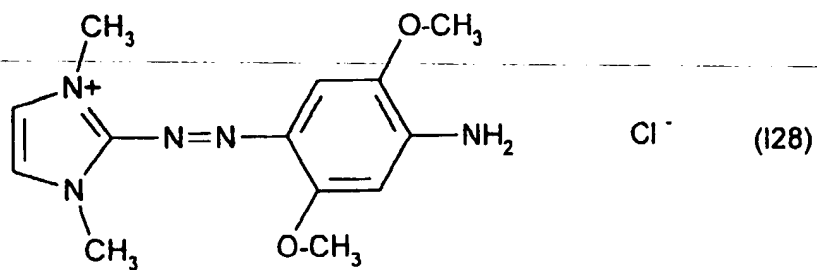
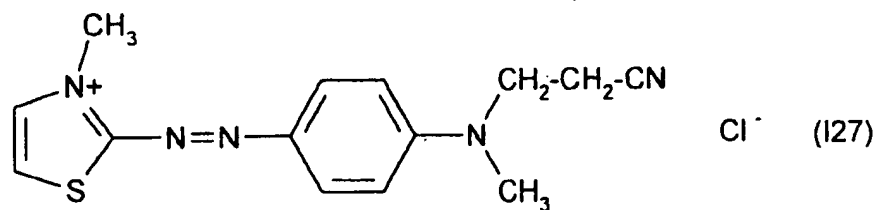
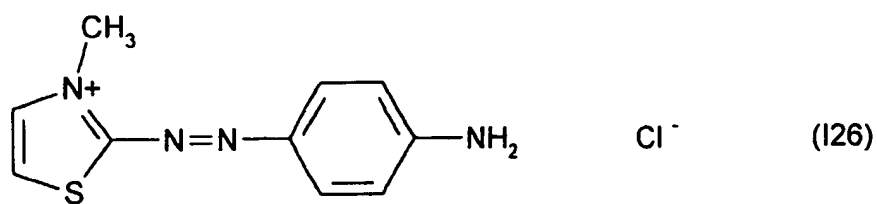
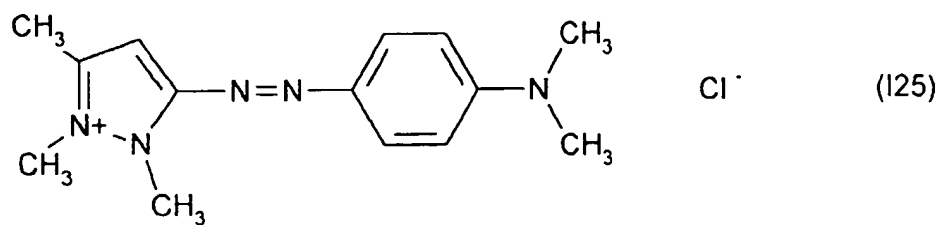
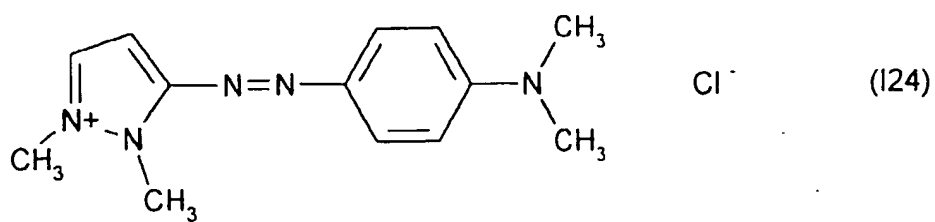
40

45

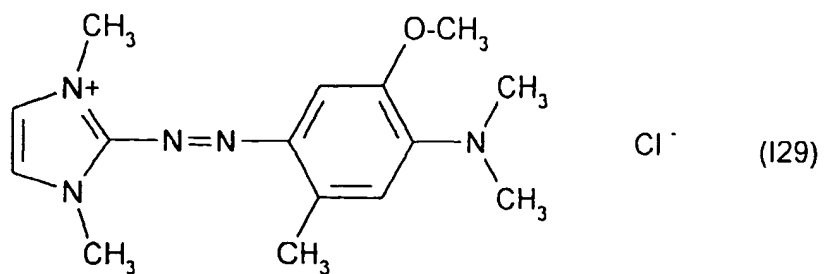


50

55

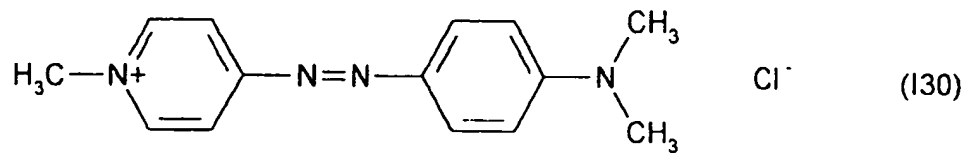


5



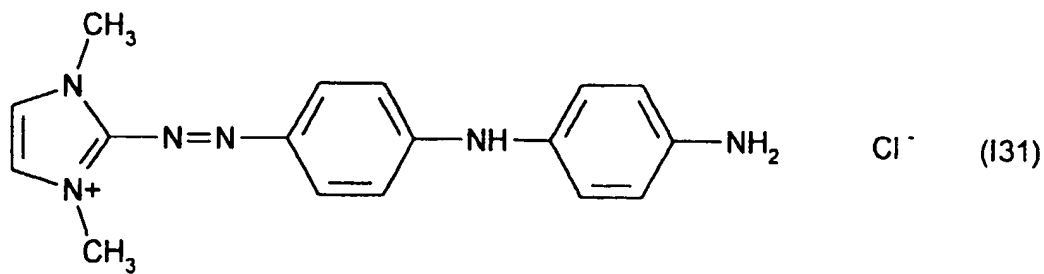
10

15



20

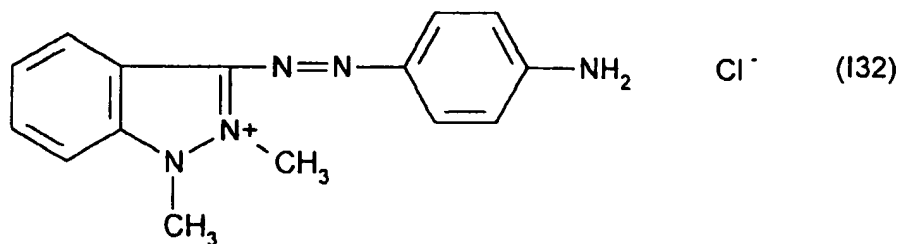
25



30

35

40



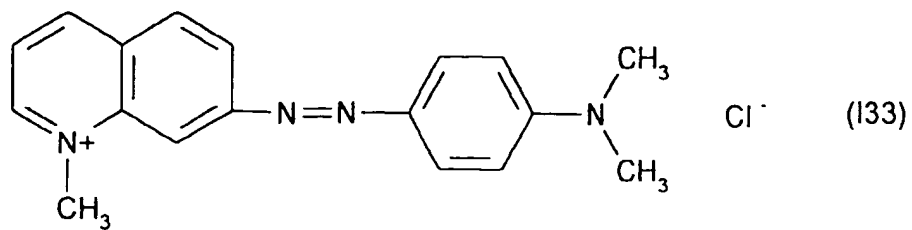
45

50

55

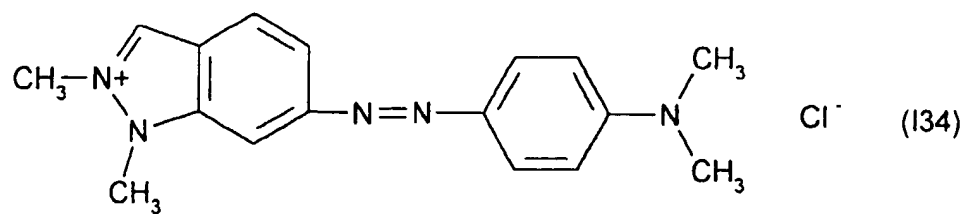


5



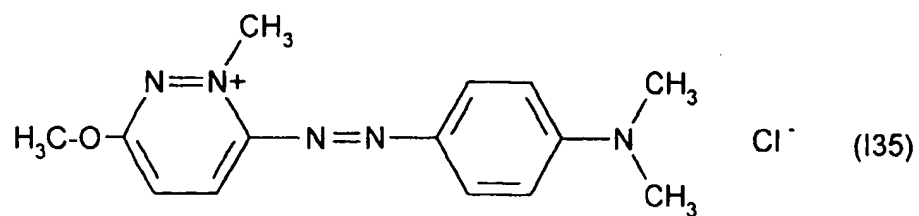
10

15



20

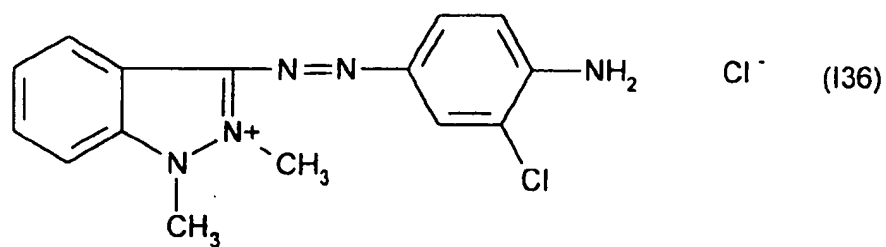
25



30

35

40

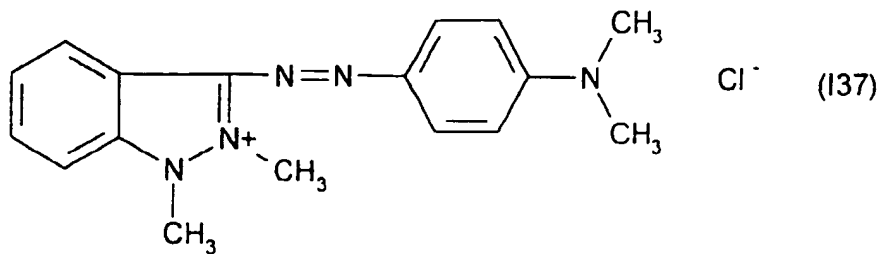


45

50

55

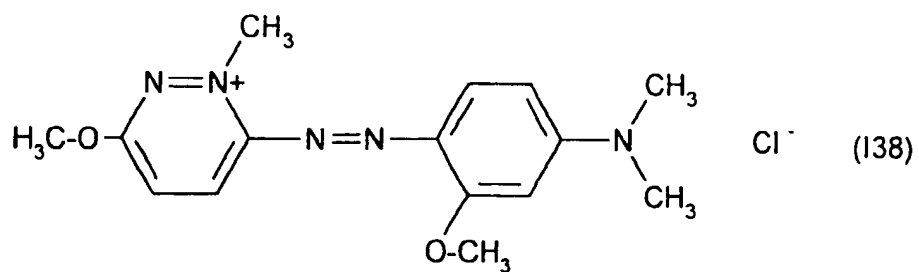
5



10

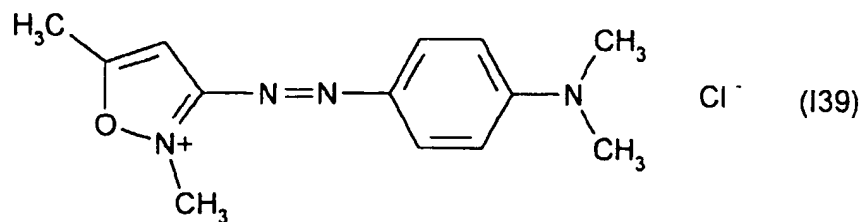
15

20



25

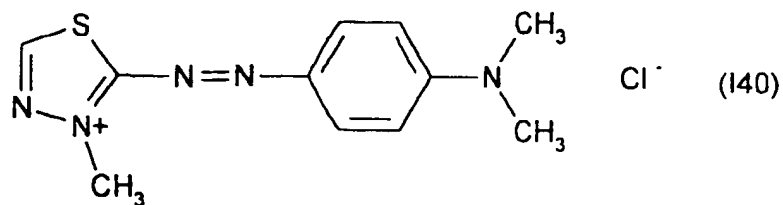
30



35

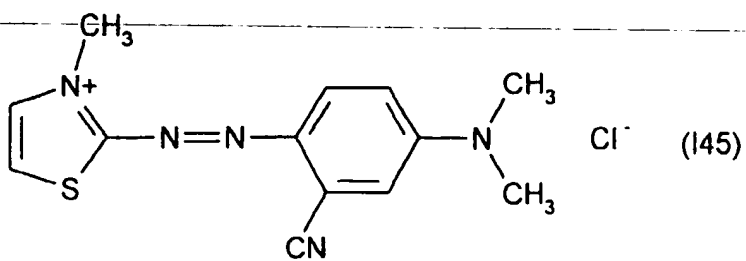
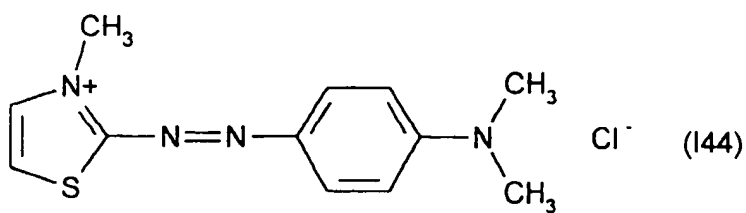
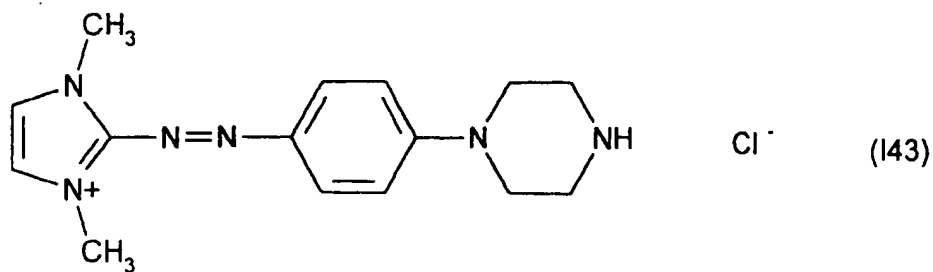
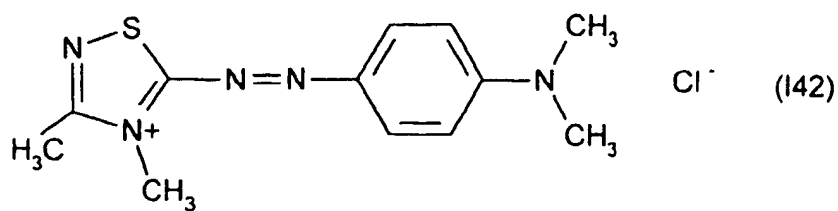
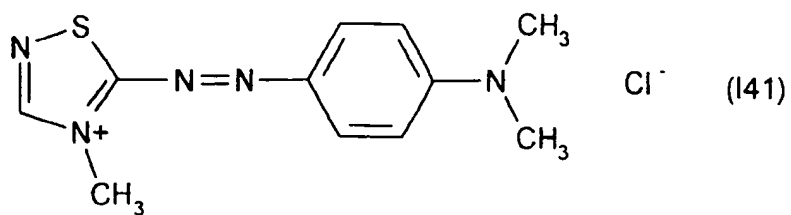
40

45

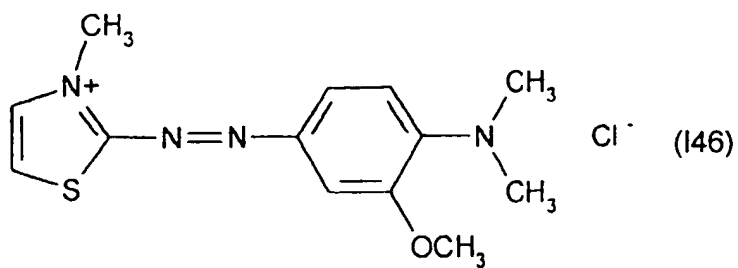


50

55

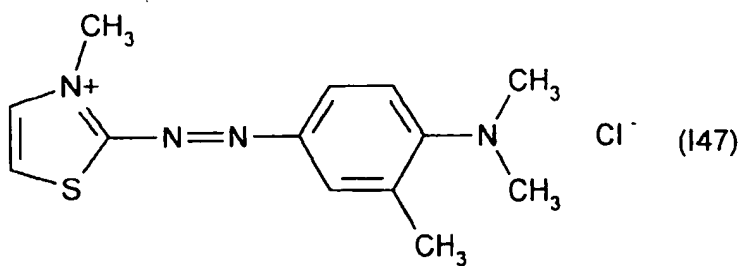


5



10

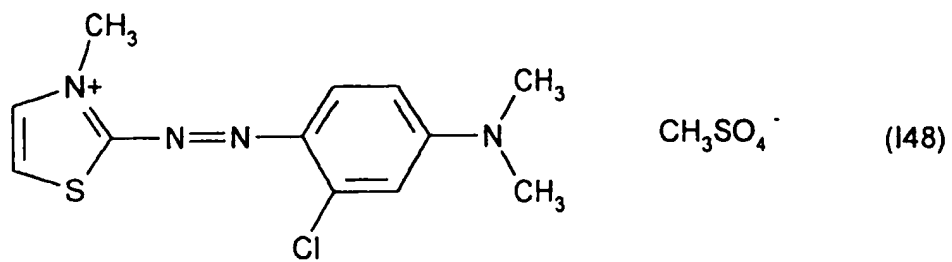
15



20

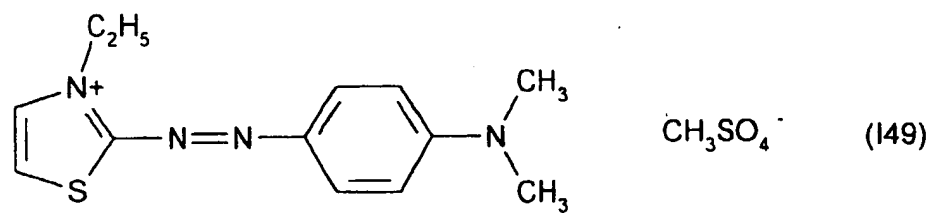
25

30



35

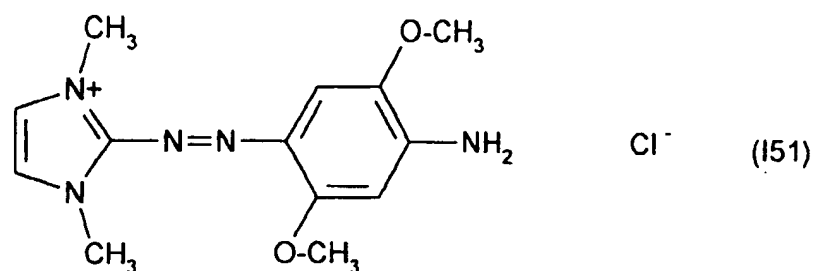
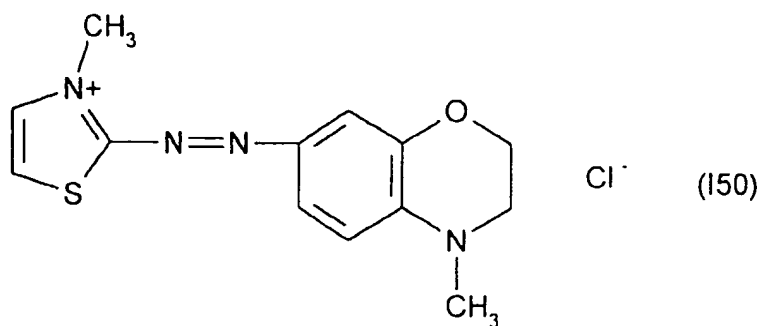
40



45

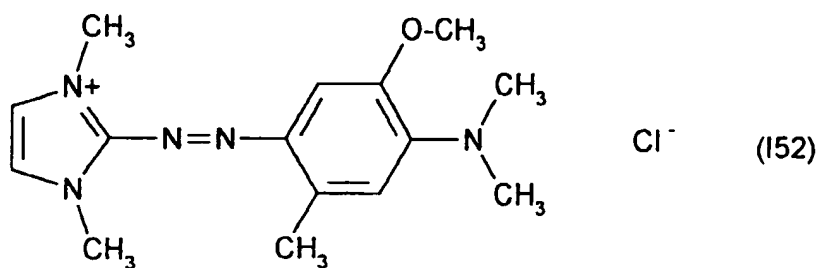
50

55



25

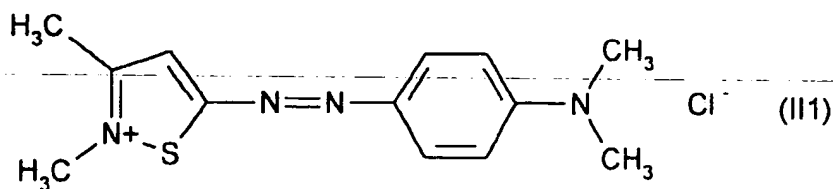
et



40

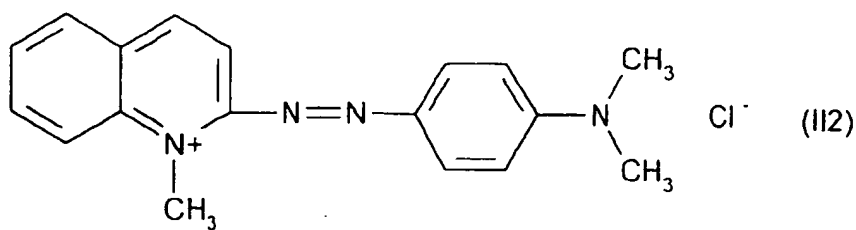
Parmi les composés de structures (I1) à (I52) décrites ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (11), (12), (114) et (131).

Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :



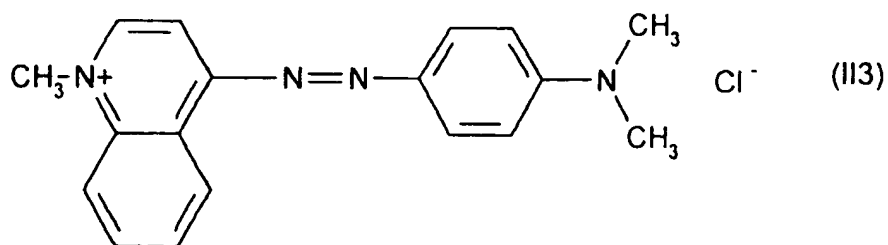
55

5



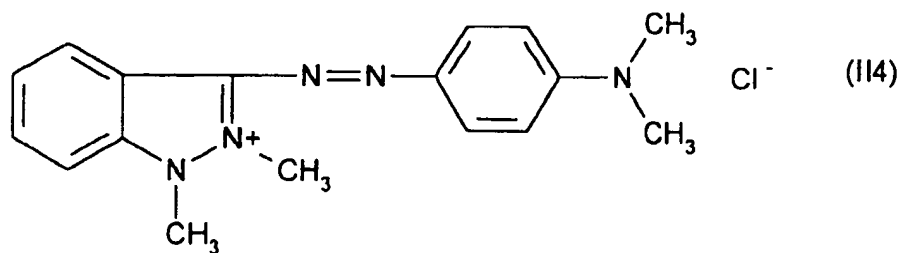
10

15



20

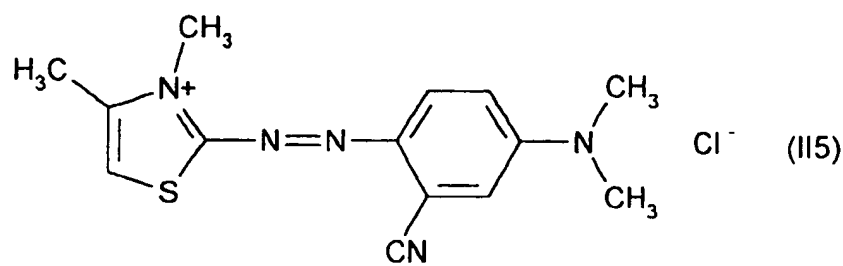
25



30

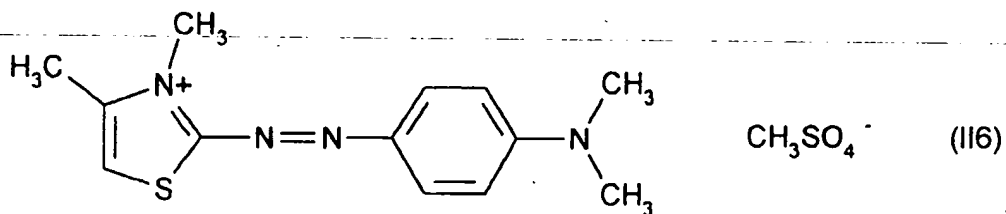
35

40

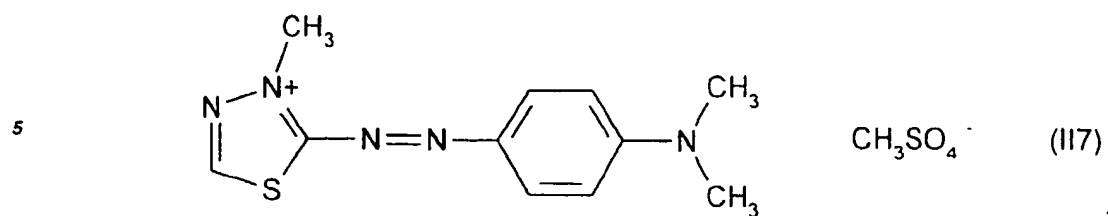


45

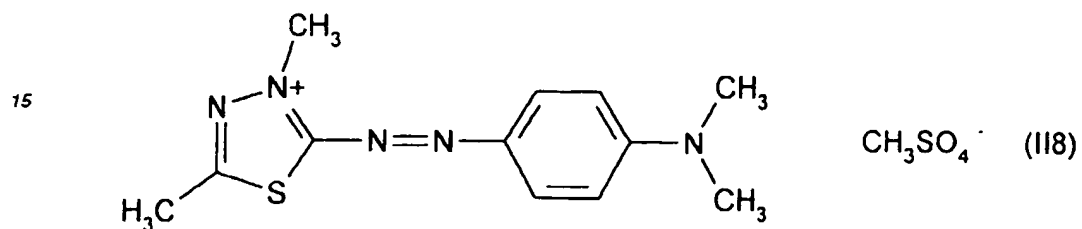
50



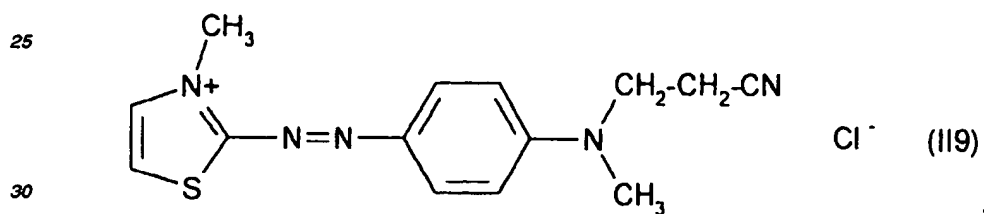
55



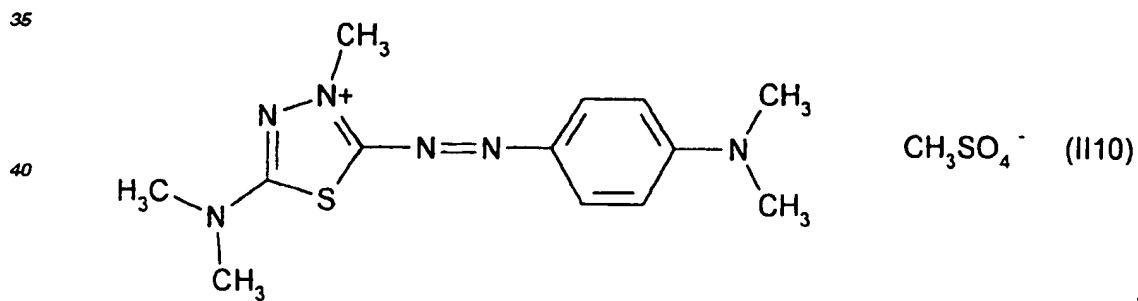
10



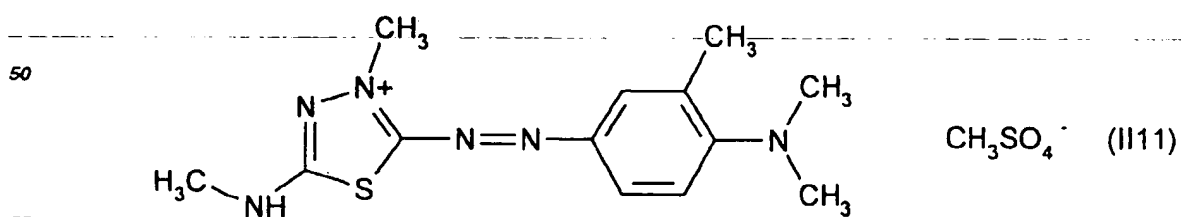
20



30

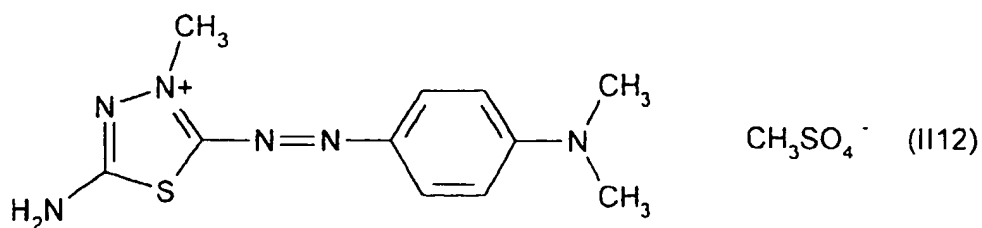


45

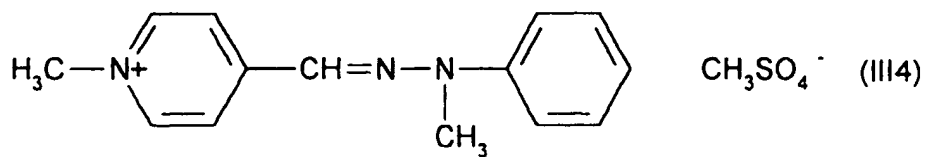
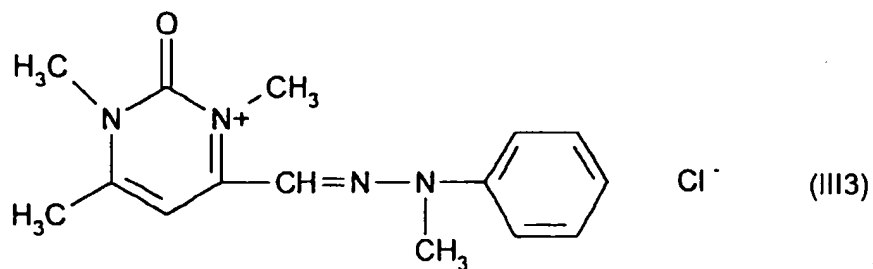
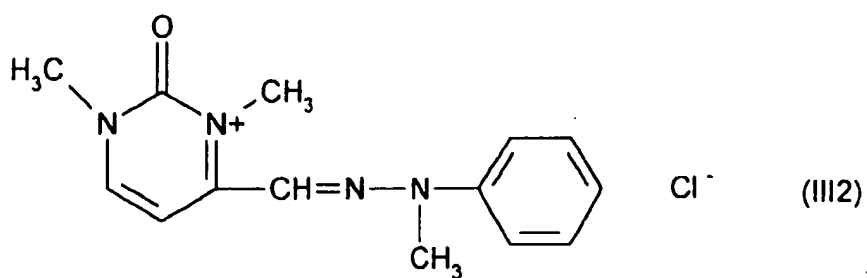
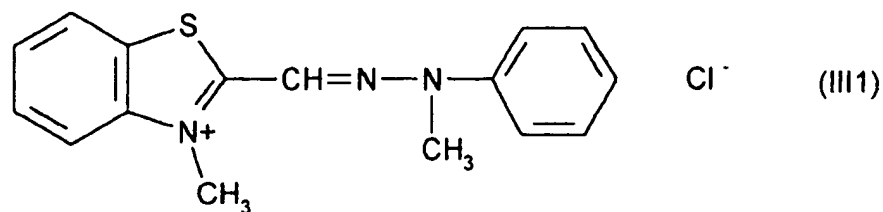


55

et

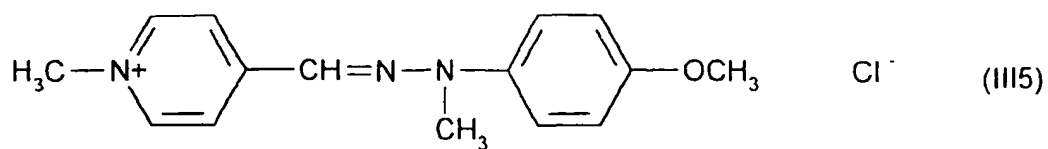


10 Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

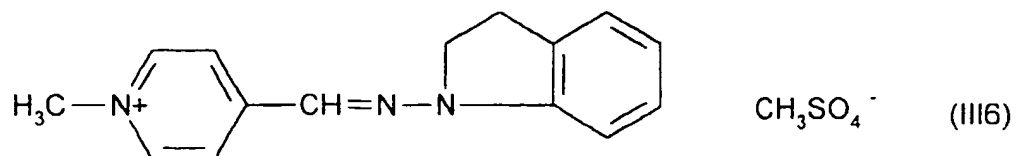




5

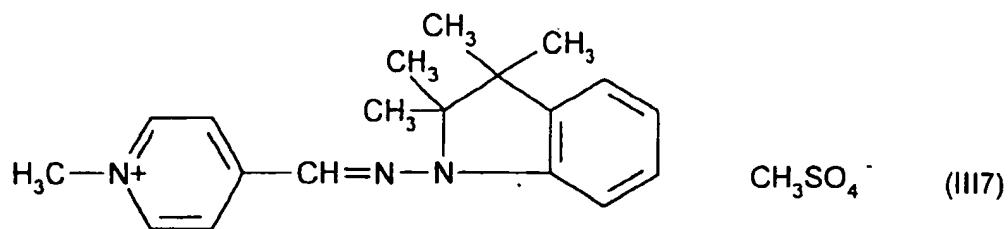


10



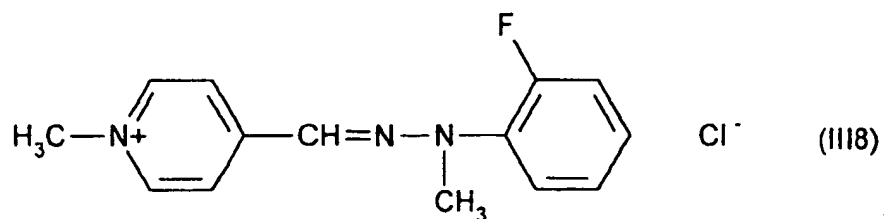
15

20



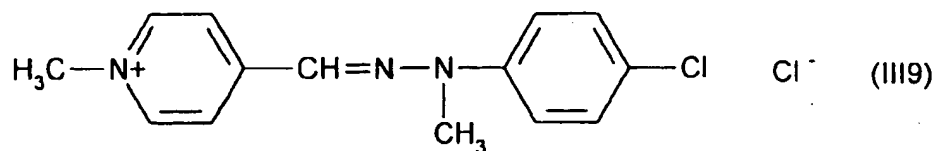
25

30



35

40

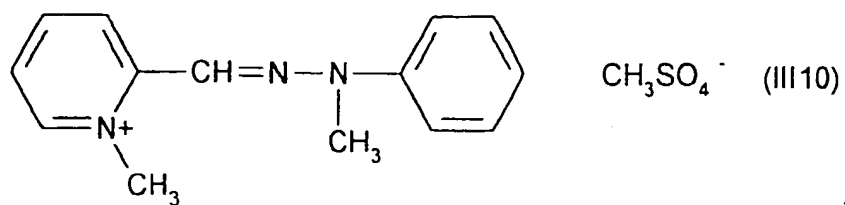


45

50

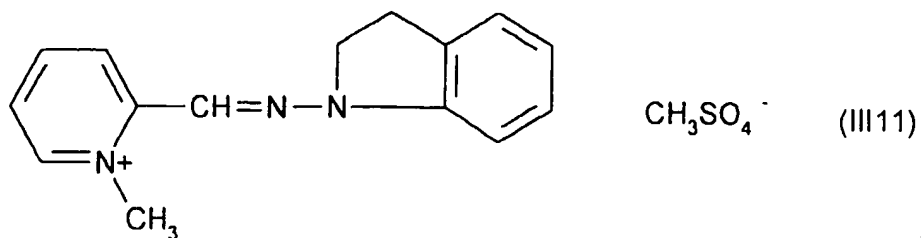
55

5



10

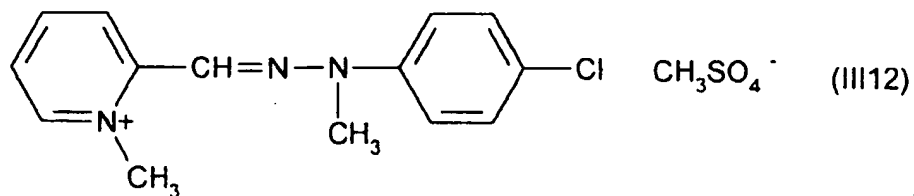
15



20

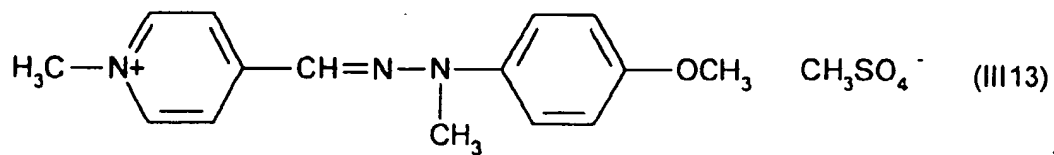
25

30



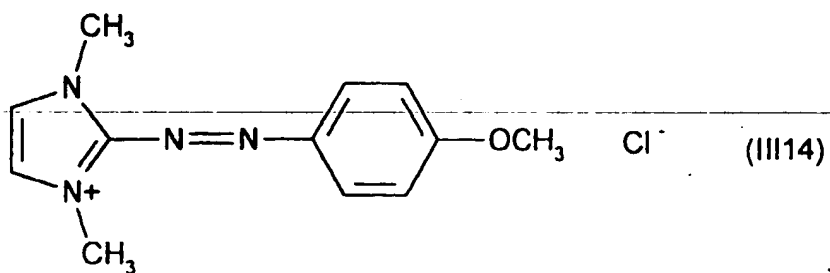
35

40

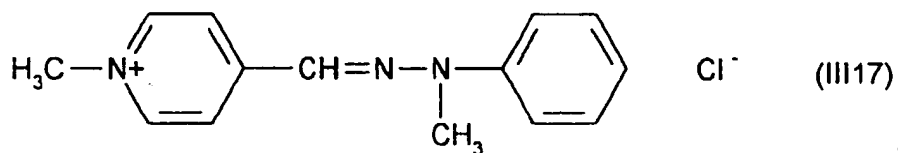
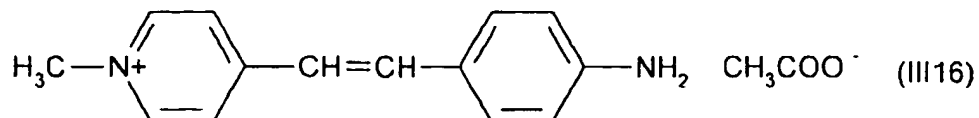
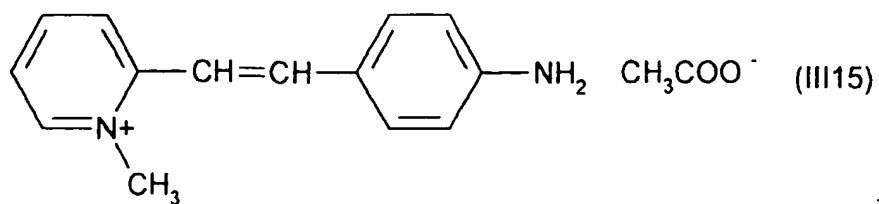


45

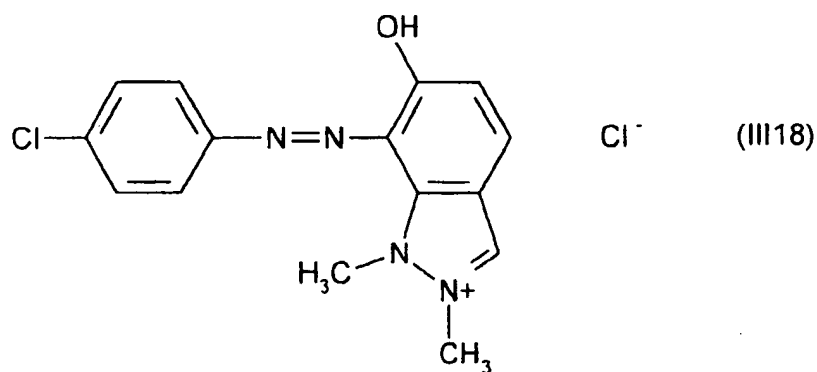
50



55

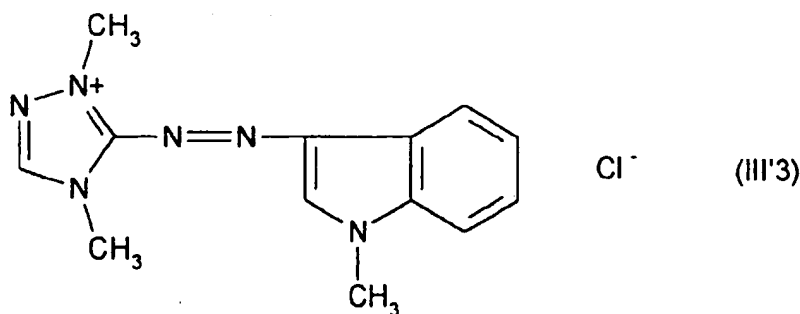
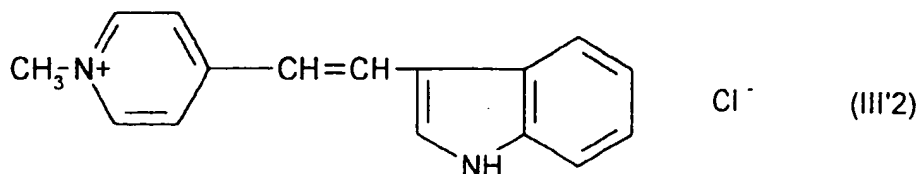
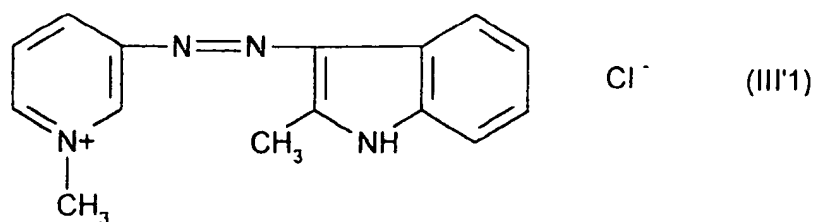


30 et



50 Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III4), (III5) et (III13).

Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



35 L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

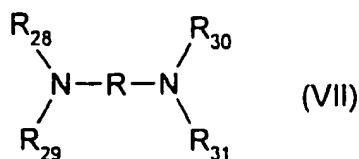
La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

40 Le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (II) et/ou (III) et/ou (III') conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

45 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

50 Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcalinamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VII) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> et R<sub>31</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, peut également contenir, en plus de la ou des bases d'oxydation ci-dessus et en plus du ou des colorants cationiques de formules (I) et/ou (II) et/ou (III) et/ou (III') ci-dessus, au moins un coupleur choisi parmi les coupleurs habituellement utilisés pour le teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

Lorsqu'ils sont utilisés, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxy-éthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le mono-éthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (II), (III) et (III') telles que définies précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (II), (III) et (III') telles que définies précédemment, et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') conformes à l'invention constituant alors à lui (eux) seuls la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé (s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou minéral.

Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétal et

est choisi notamment parmi les polymères synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les gommés végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids environ du poids total de ladite composition (A').

Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1

On a préparé la composition 1 (A), conforme à l'invention, suivante (teneurs en grammes):

	COMPOSITION	1 (A)
5	Paraphénylènediamine	0,7
10	Colorant cationique de structure (I2)	0,5
	Support de teinture commun (*)	(*)
15	Eau q.s.p.	100 g

(\*) support de teinture commun :

20	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69 g M.A.
25	- Acide oléique	3,0 g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO	7,0 g
30	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A.	3,0 g M.A.
35	- Alcool oléique	5,0 g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
	- Propylèneglycol	3,5 g
40	- Alcool éthylique	7,0 g
	- Dipropylèneglycol	0,5 g
45	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
50	- Acétate d'ammonium	0,8 g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
55	- Parfum, conservateur	q.s.
	- Ammoniaque à 20 % de NH <sub>3</sub>	10,0 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé la composition 1 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

La composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance rouge intense résistant bien aux shampoings ultérieurs.

Selon une variante de l'invention, le colorant direct cationique de structure (12) est introduit au moment de l'emploi dans la composition 1 (A).

## EXEMPLE 2

On a préparé la composition 2 (A) suivante :

- Sulfate de paratolylènediamine 0,5 g
- Support de teinture commun tel que décrit précédemment pour l'exemple 1 (\*)
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On a préparé la composition 2 (A') suivante :

- Colorant cationique de structure (I14) 4 g
- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT SC-240 par la société National Starch 10 g
- Sciure de bois q.s.p. 100 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 2 (A) ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 2 (A') et avec une partie en poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

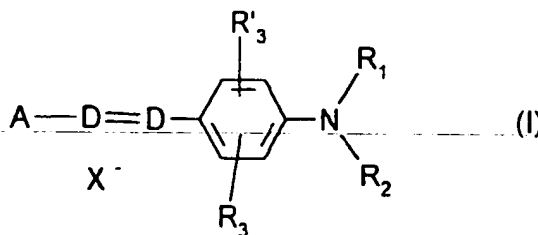
Les cheveux ont été teints dans une nuance cuivrée intense résistant bien aux shampoings ultérieurs.

## Revendications

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :



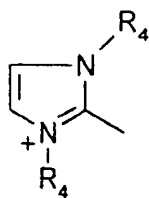
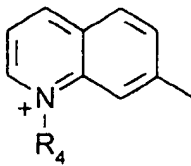
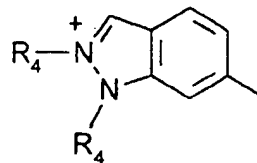
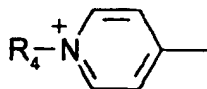
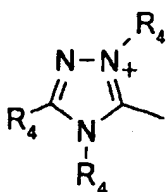
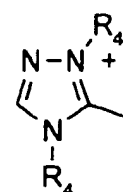
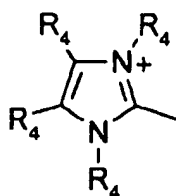
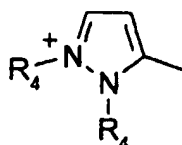
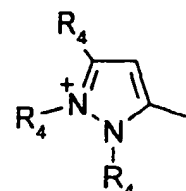
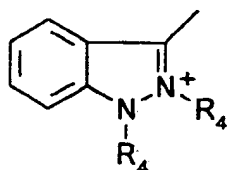
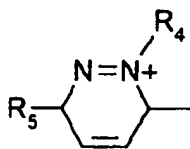
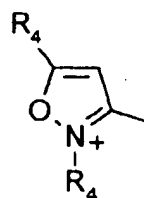
dans laquelle :

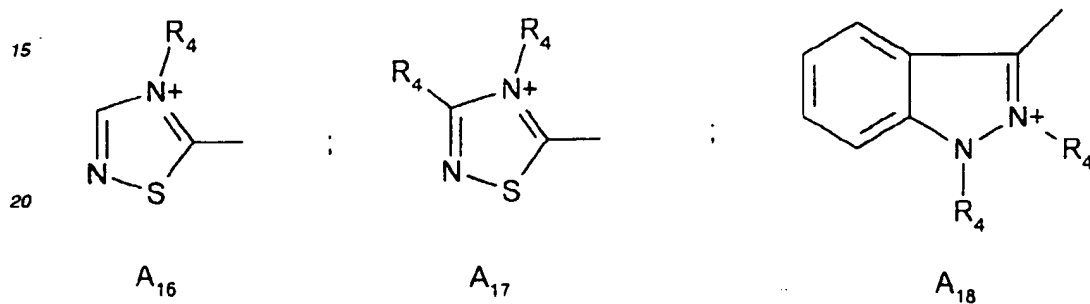
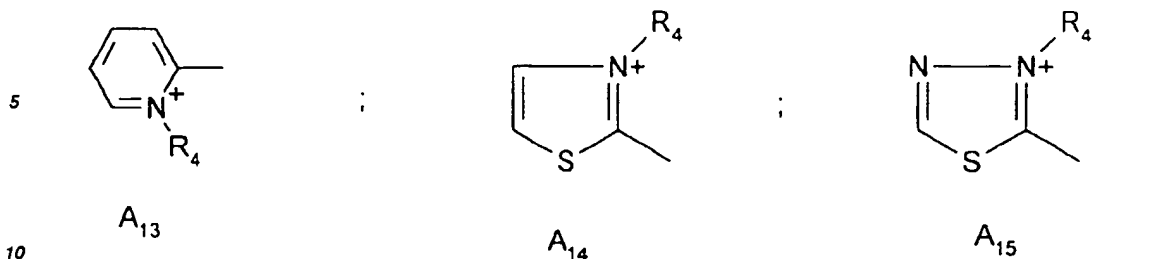
- D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, r, présentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH<sub>2</sub> ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique



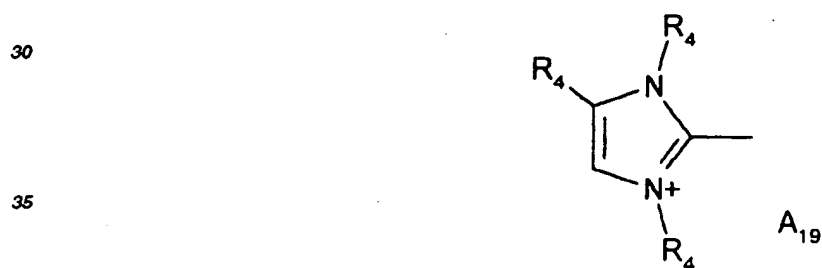
un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; un radical 4'-aminophényle,

- R<sub>3</sub> et R'<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou acétyloxy,
- X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub>A<sub>4</sub>A<sub>5</sub>A<sub>6</sub>A<sub>7</sub>A<sub>8</sub>A<sub>9</sub>A<sub>10</sub>A<sub>11</sub>A<sub>12</sub>

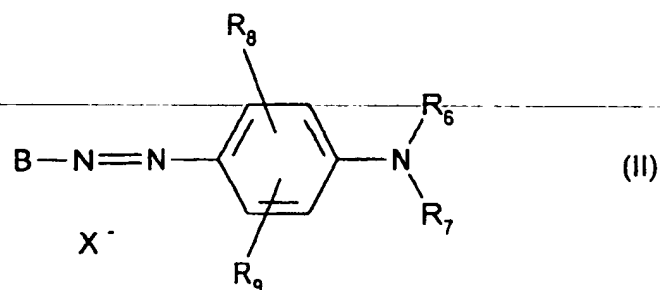


et



40 dans lesquelles  $R_4$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  pouvant être substitué par un radical hydroxyle et  $R_5$  représente un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , sous réserve que lorsque D représente  $-CH$ , que A représente  $A_4$  ou  $A_{13}$  et que  $R_3$  est différent d'un radical alcoxy, alors  $R_1$  et  $R_2$  ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

45 b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

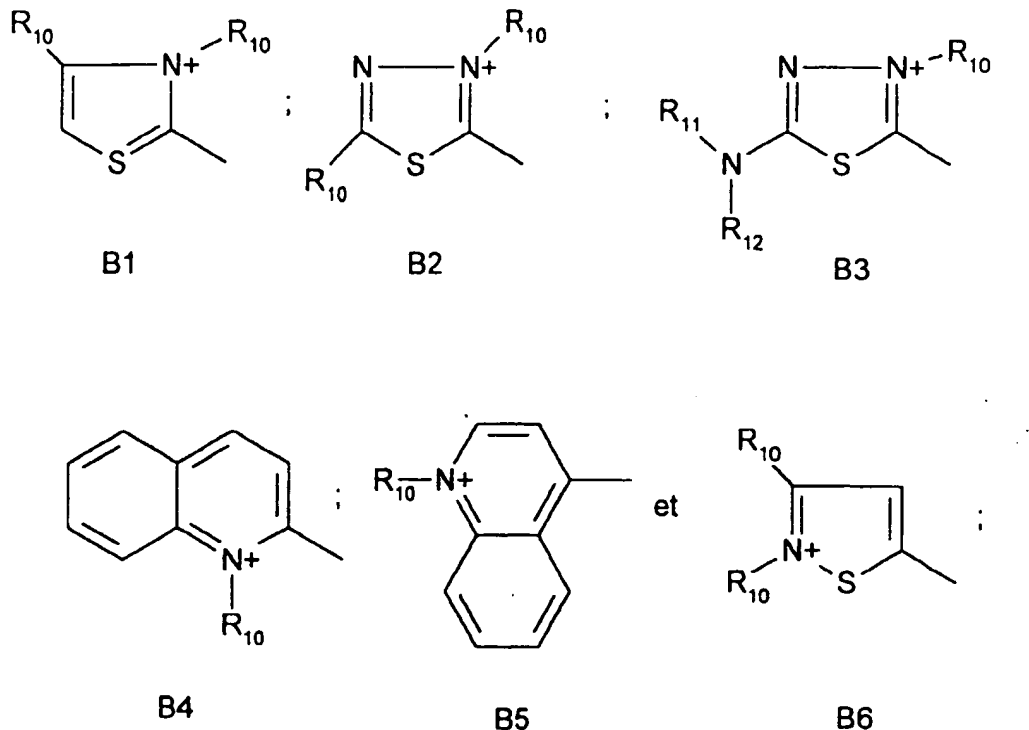
-  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyl en  $C_1-C_4$ ,

-  $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_6$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

-  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlorure, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

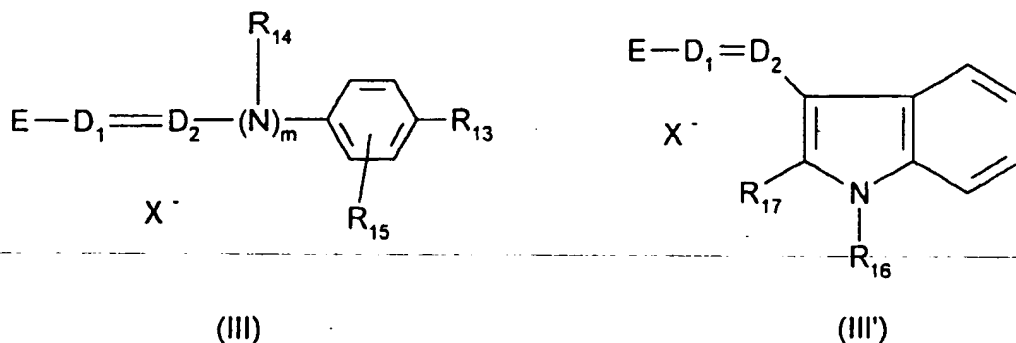
-  $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

- B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :



dans lesquelles  $R_{10}$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



dans lesquelles :

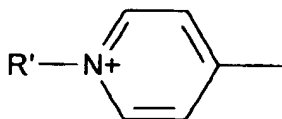
- $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou forme avec un atome de carbone

du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

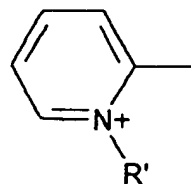
- R<sub>15</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,
- R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,
- m = 0 ou 1,

étant entendu que lorsque R<sub>13</sub> représente un groupement amino non substitué, alors D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> représentent simultanément un groupement -CH et m = 0,

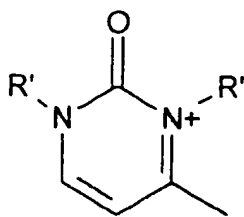
- X<sup>-</sup> représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,
- E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



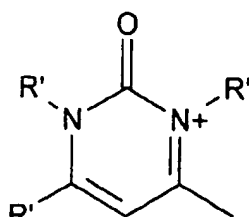
E1



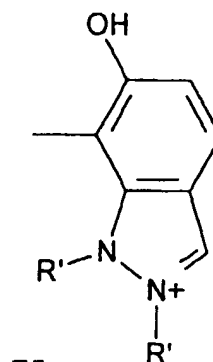
E2



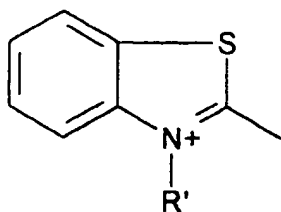
E3



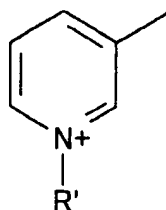
E4



E5

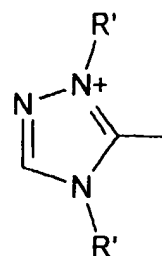


E6



E7

et

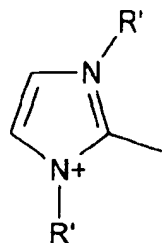


E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

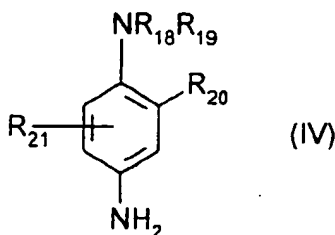
lorsque m = 0 et que D<sub>1</sub> représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

E9



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; et  
- au moins un agent oxydant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

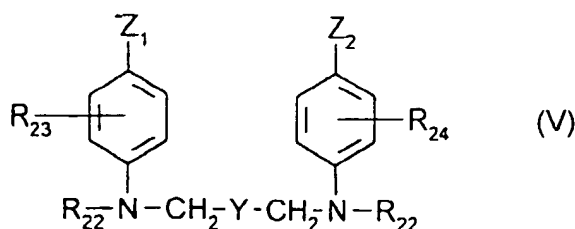
R<sub>18</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>19</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

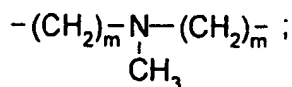
R<sub>21</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10 dans laquelle :

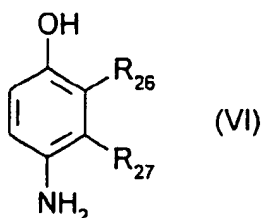
- 15
- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $\text{NHR}_{25}$  dans lequel  $R_{25}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,
  - $R_{22}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  dont le reste amino peut être substitué,
  - $R_{23}$  et  $R_{24}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,
  - $Y$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :  
 $-(CH_2)_m$ ;  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m$ ;  $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m$  et



25 dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

- 30
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formules (V) sont choisies parmi le  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(éthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 35
7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (VI) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

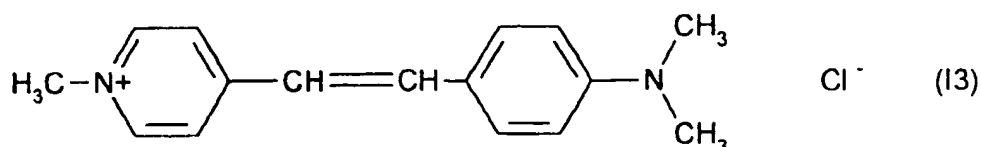
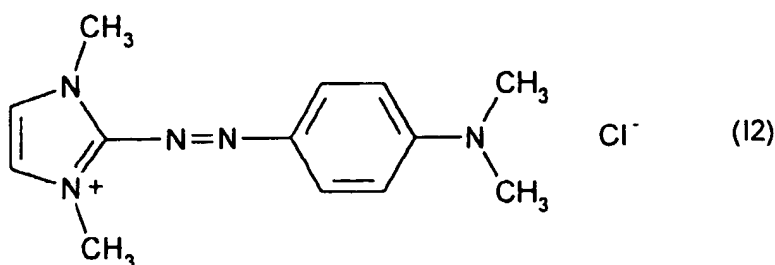
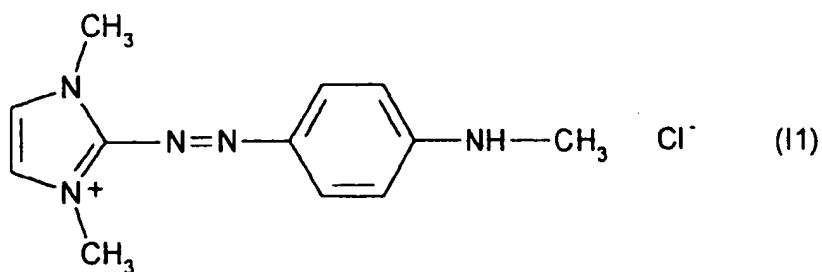
50  $R_{26}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ )aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,  
 $R_{27}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ),

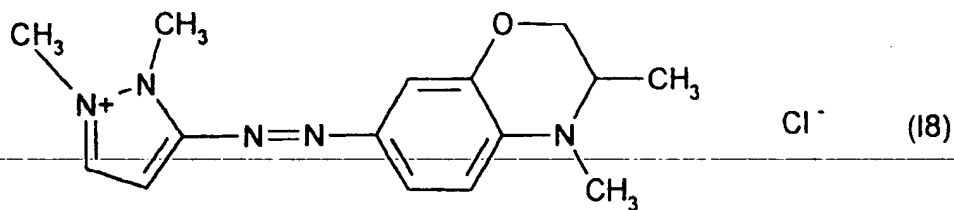
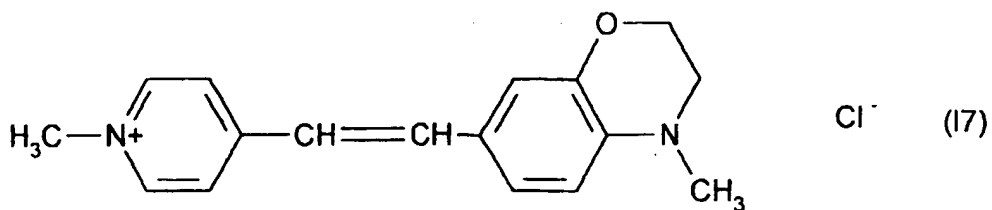
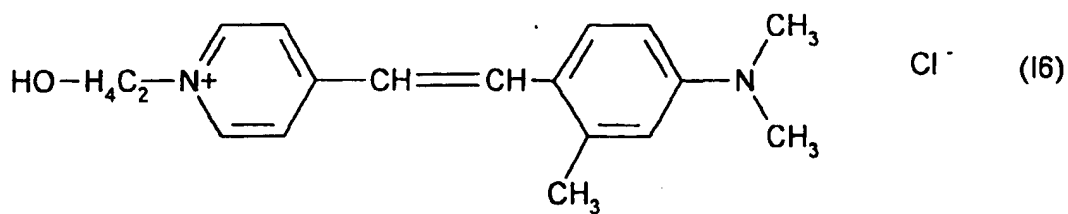
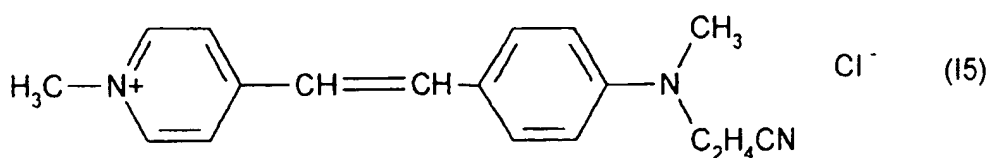
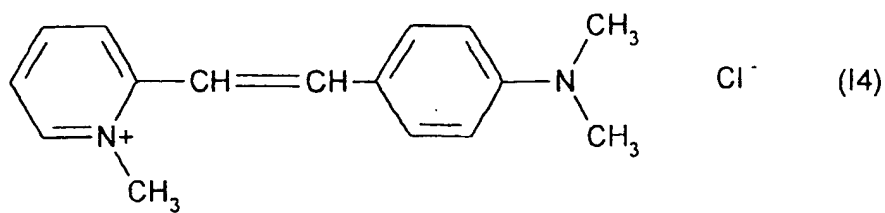
55 étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{26}$  ou  $R_{27}$  présente un atome d'hydrogène.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (VI) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxy-

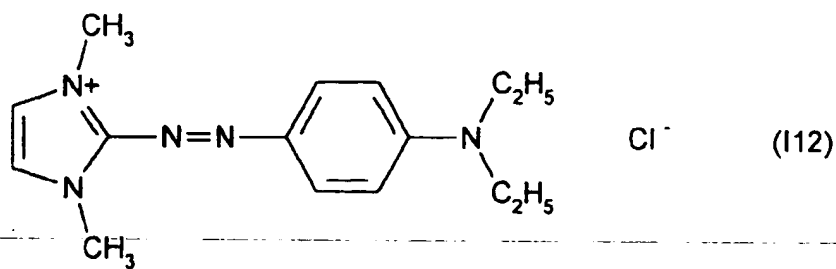
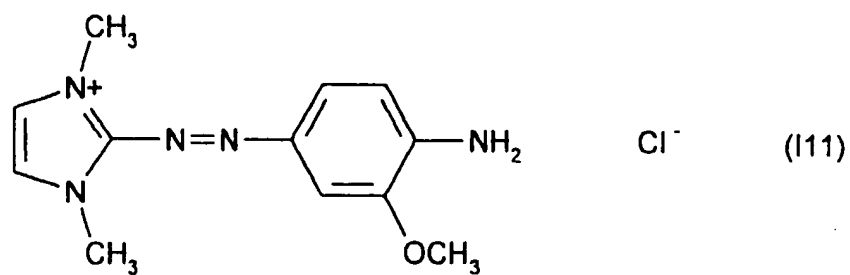
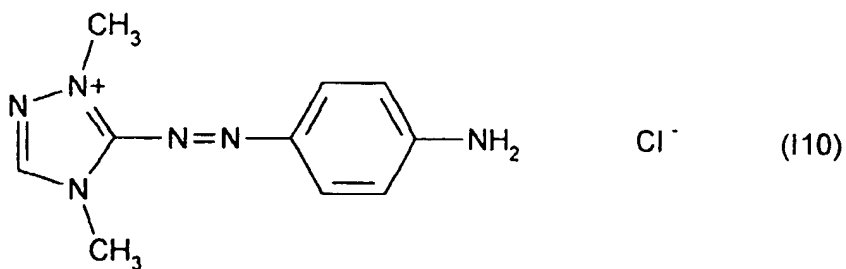
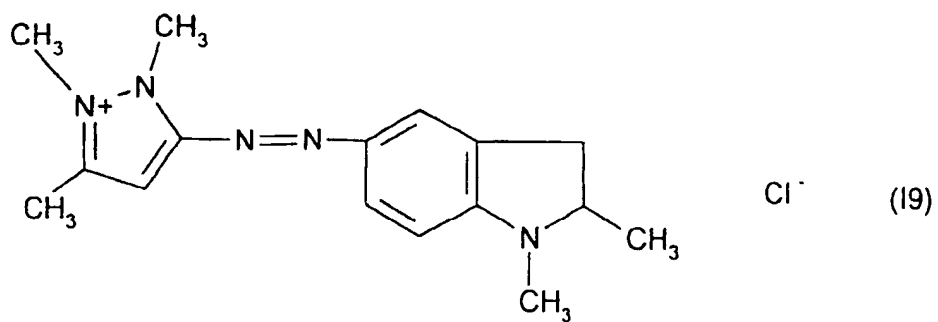
méthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 9. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 10. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :

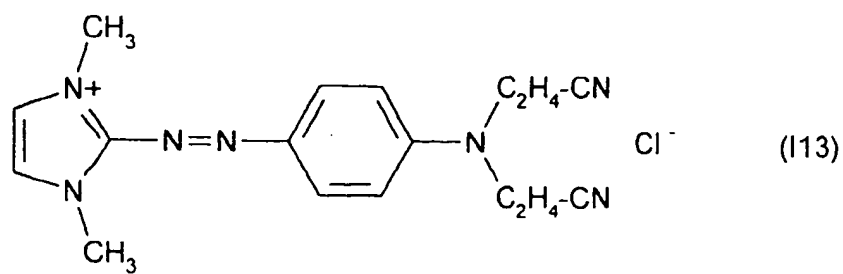








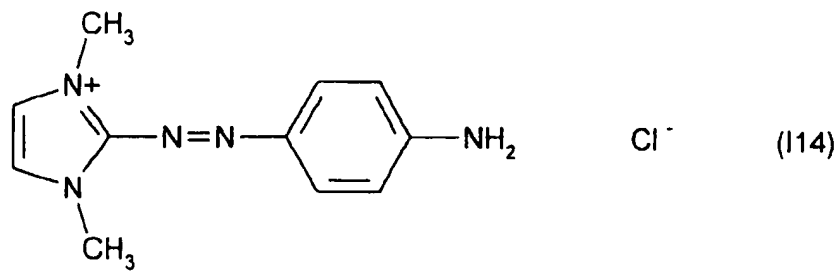
5



10

15

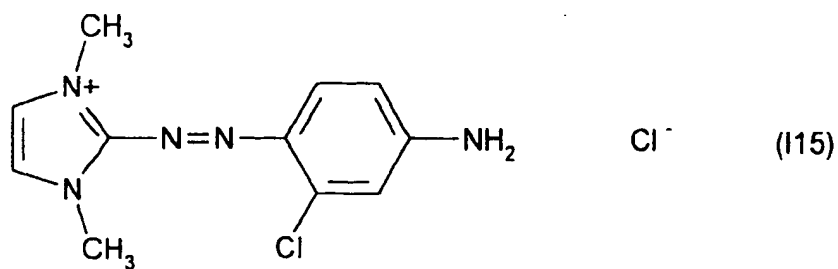
20



25

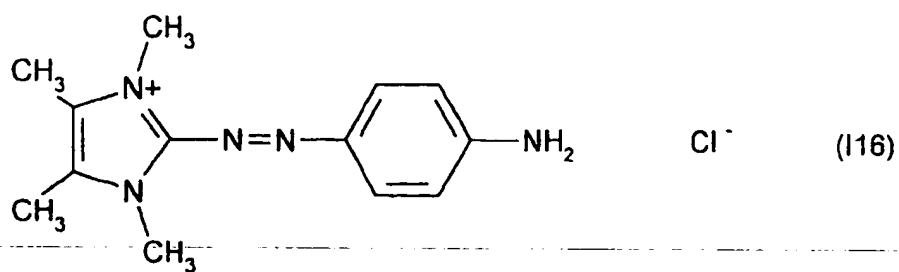
30

35



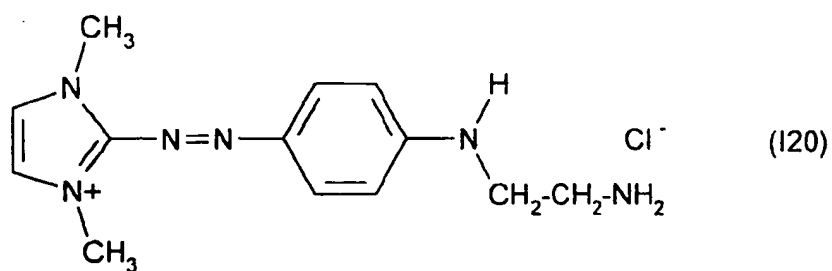
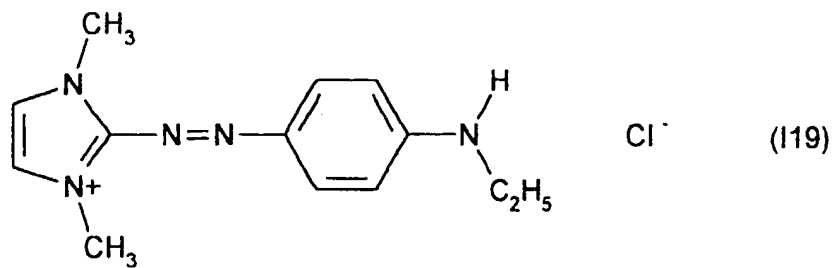
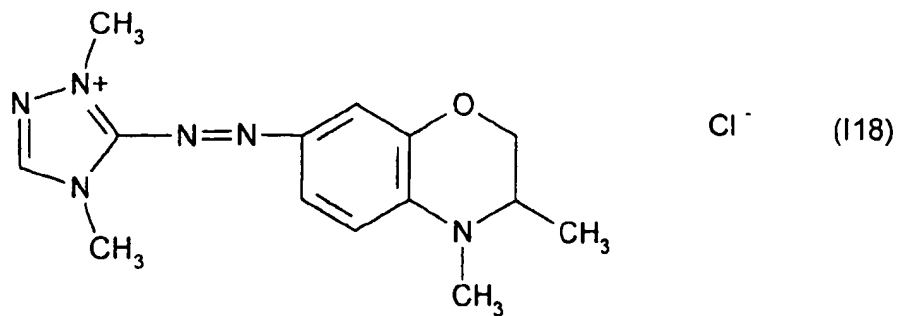
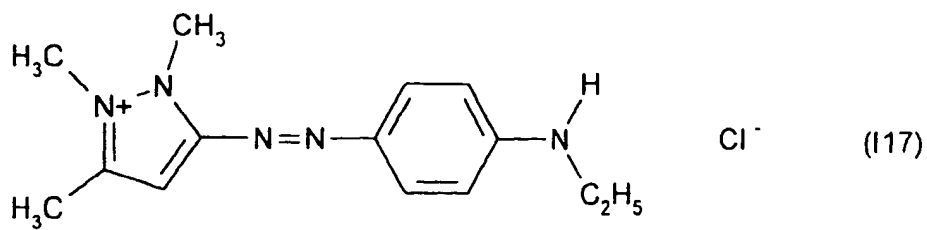
40

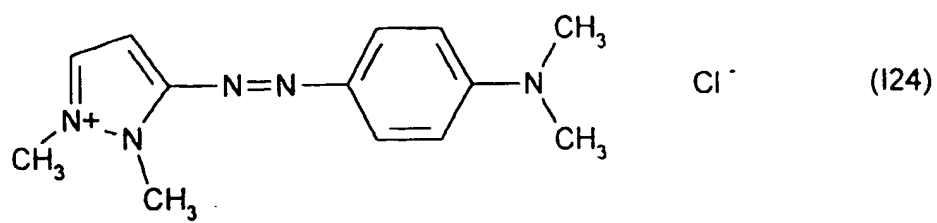
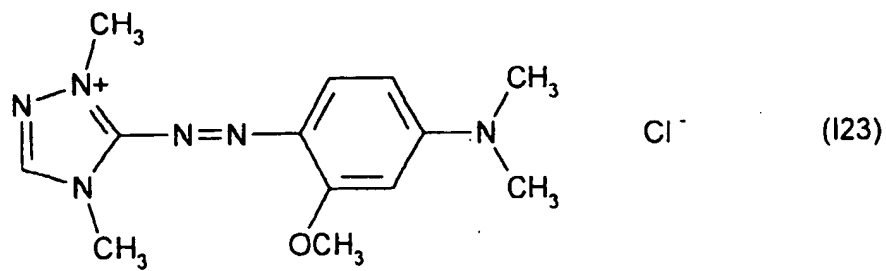
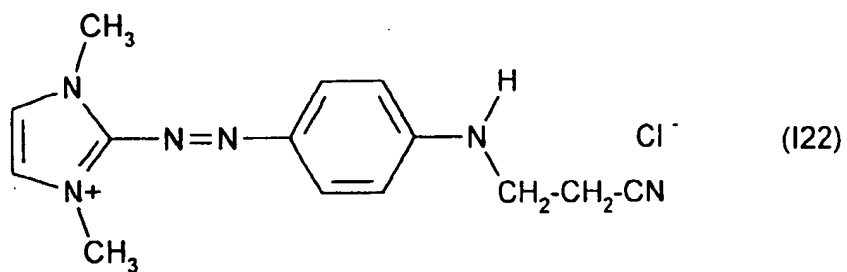
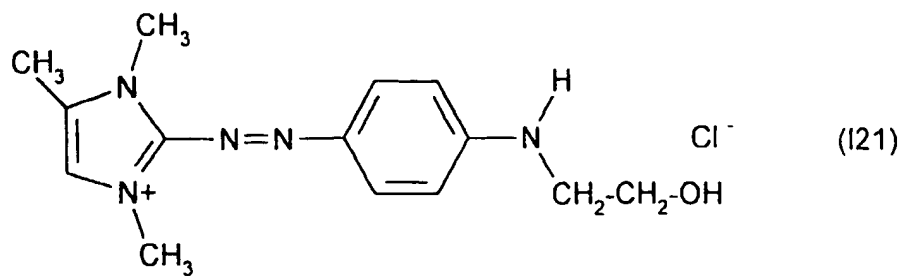
45



50

55

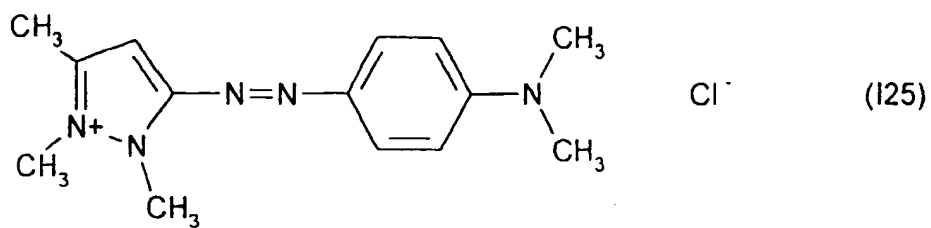




50

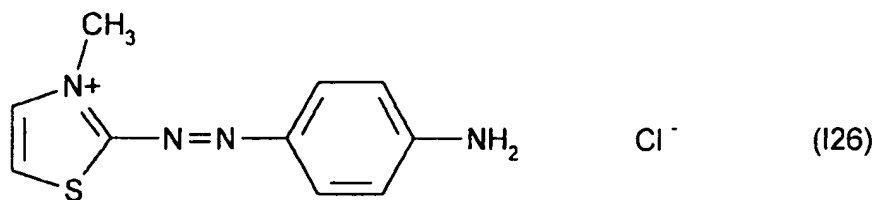
55

5



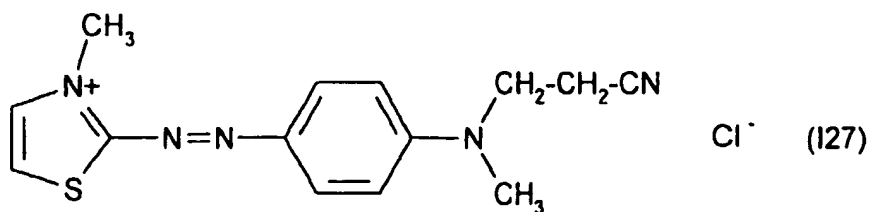
10

15



20

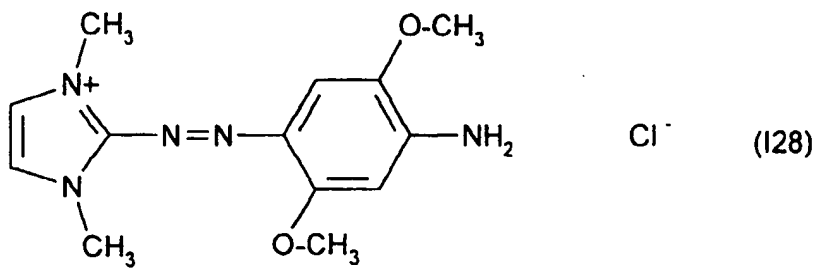
25



30

35

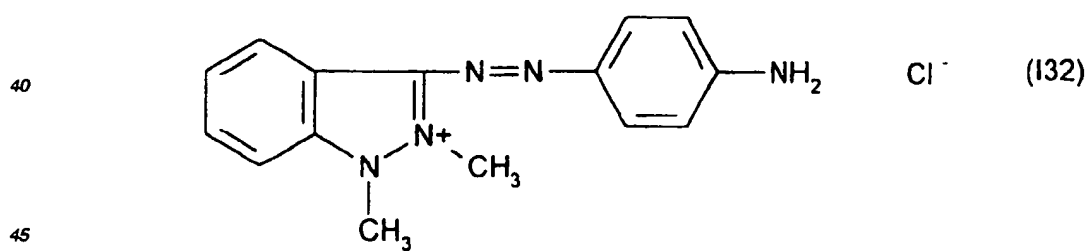
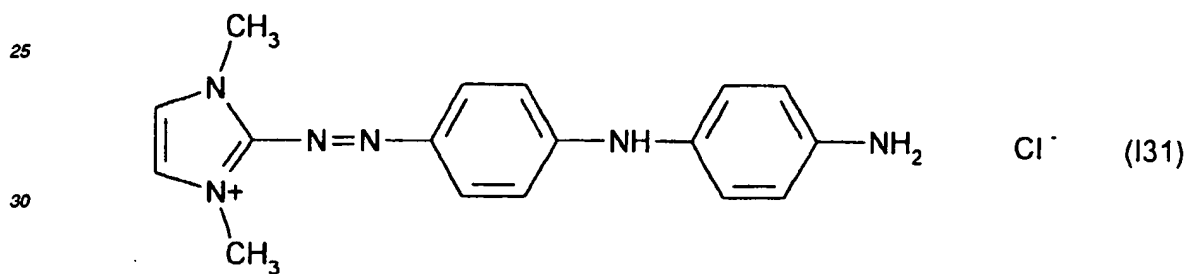
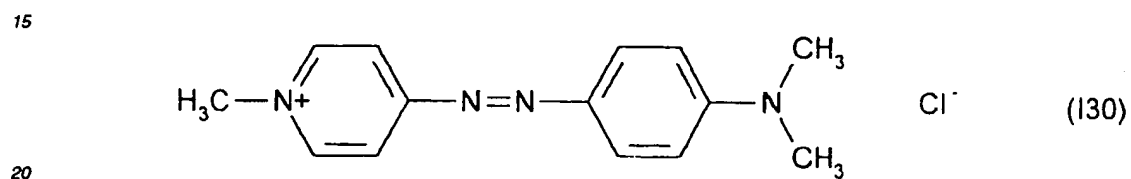
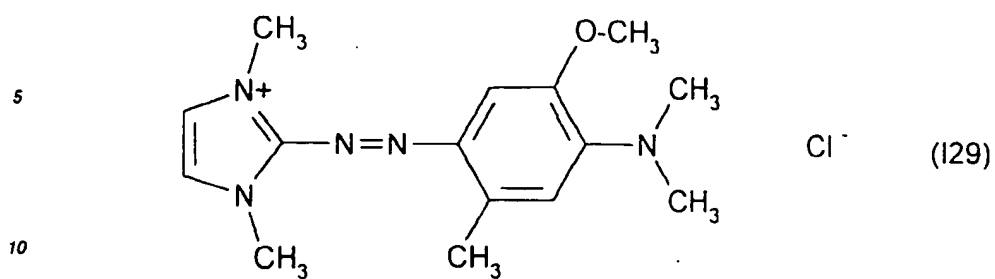
40



45

50

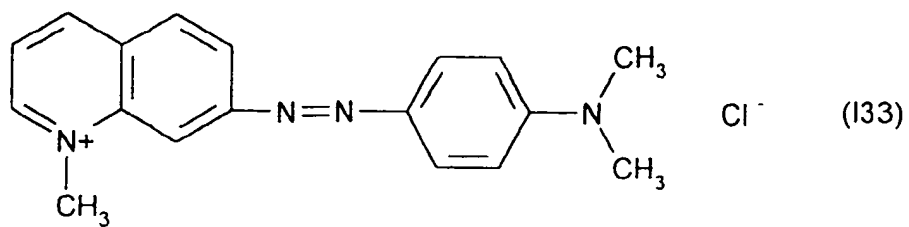
55



50

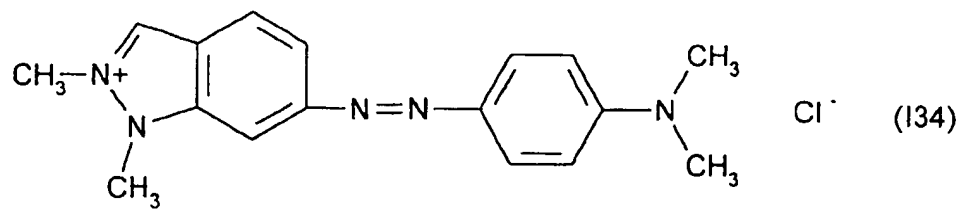
55

5



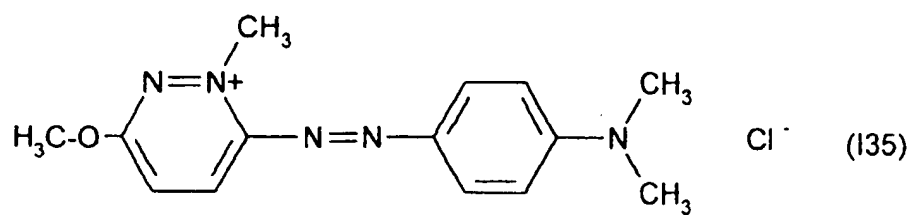
10

15



20

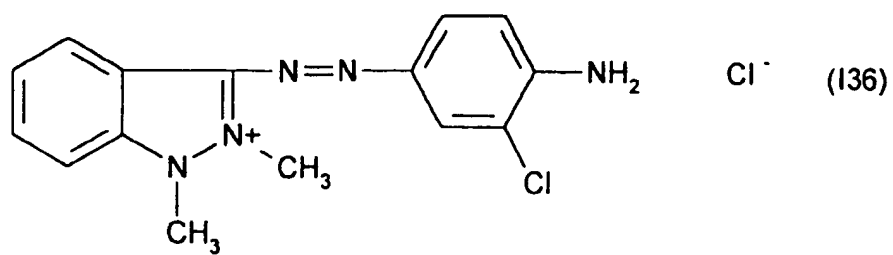
25



30

35

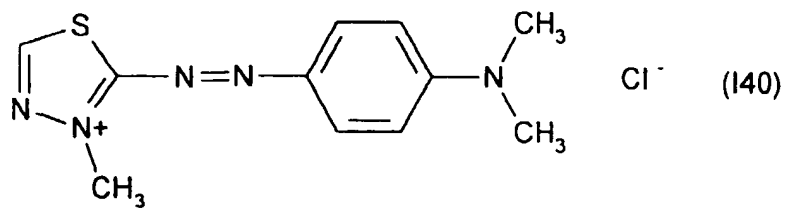
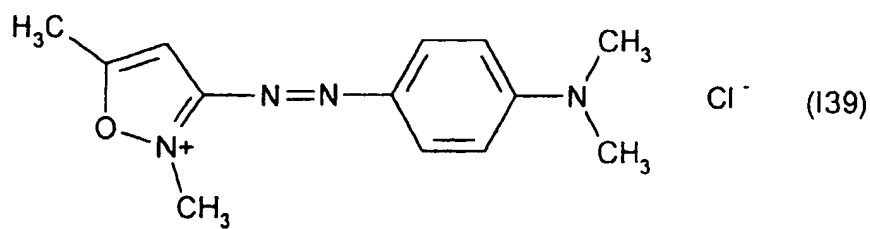
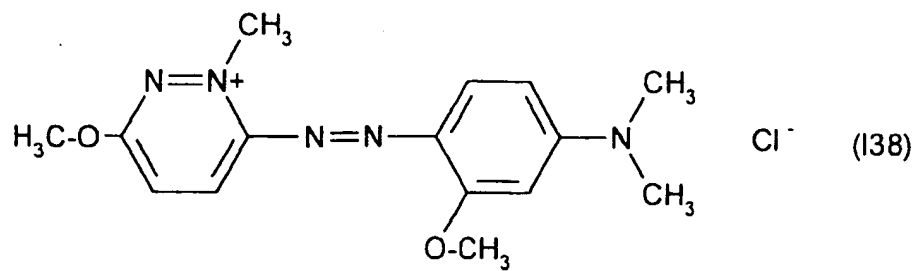
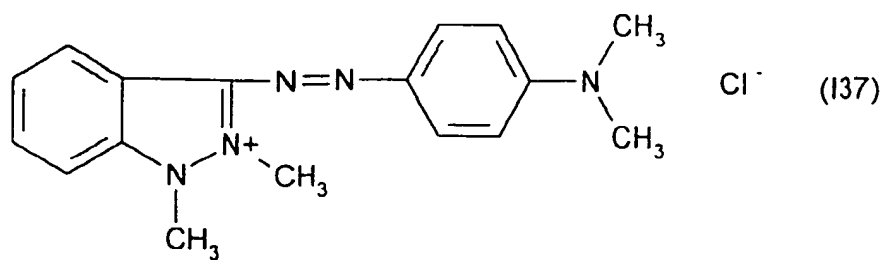
40



45

50

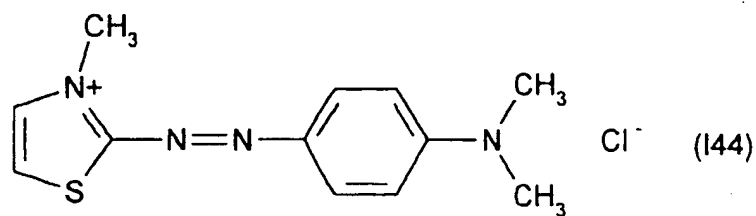
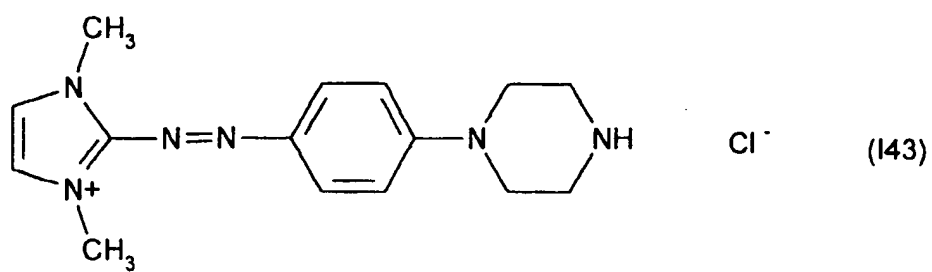
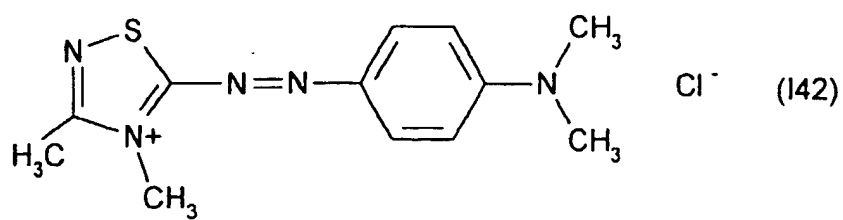
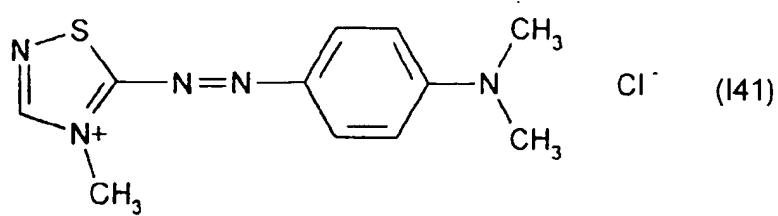
55

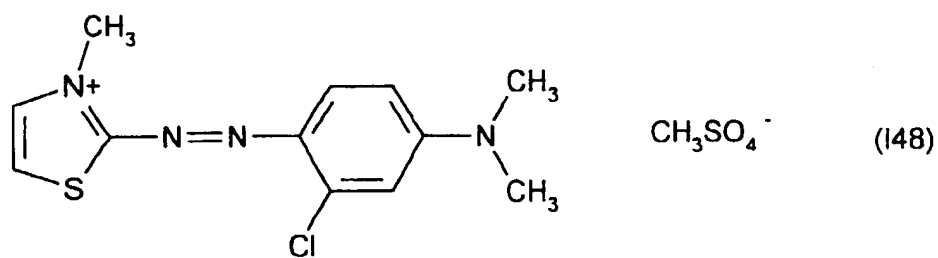
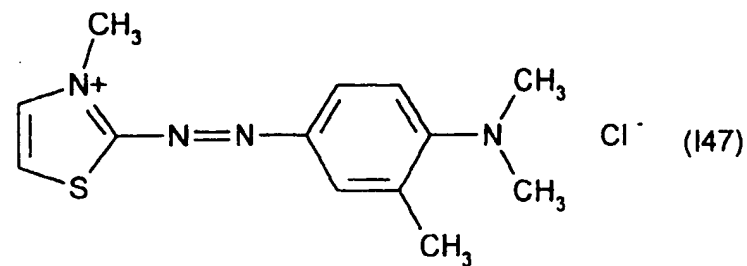
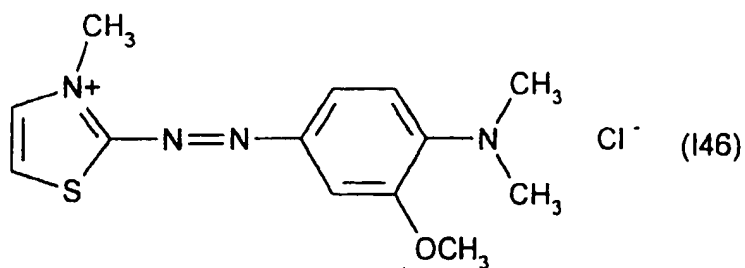
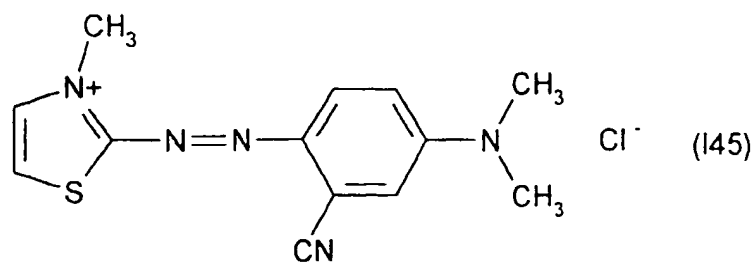


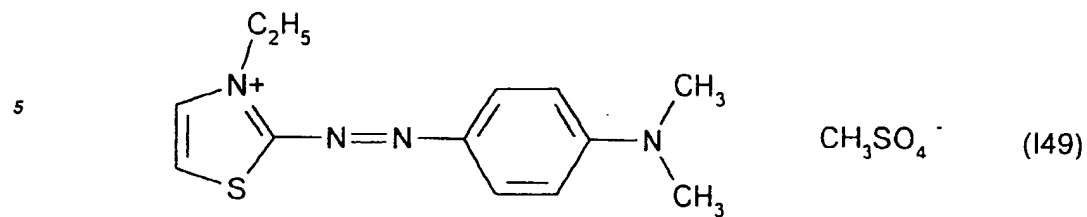
50

55

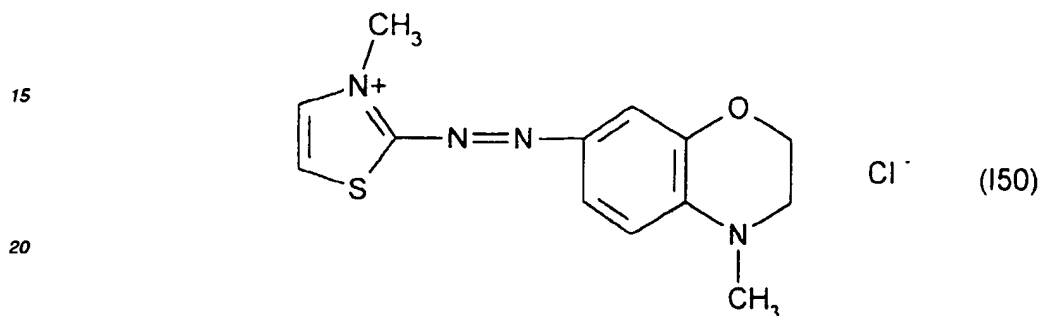




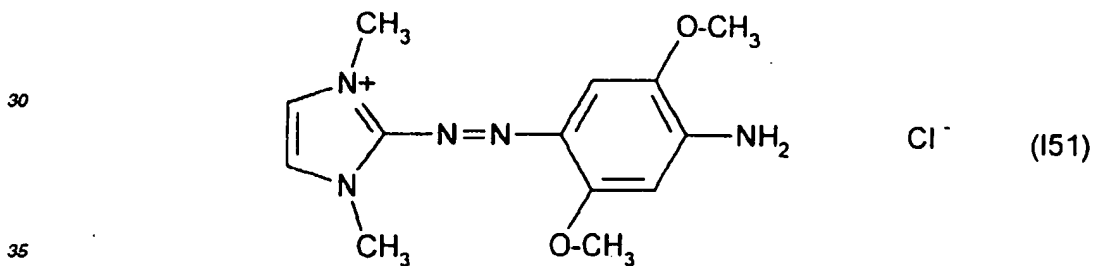




10

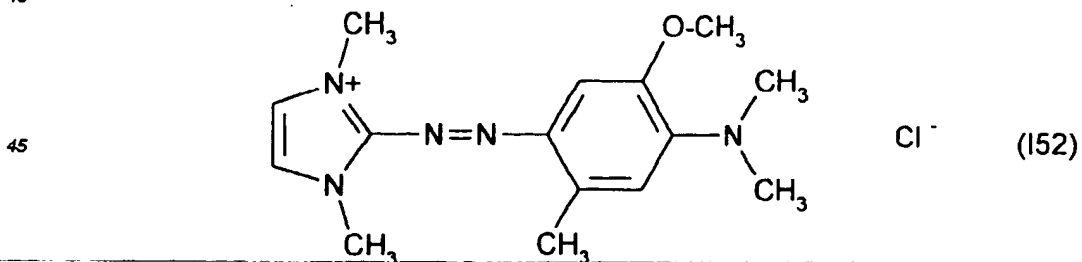


25



et

40

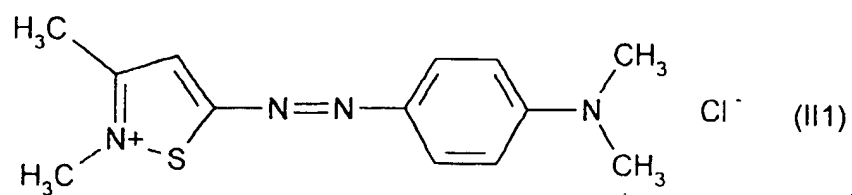


50

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :

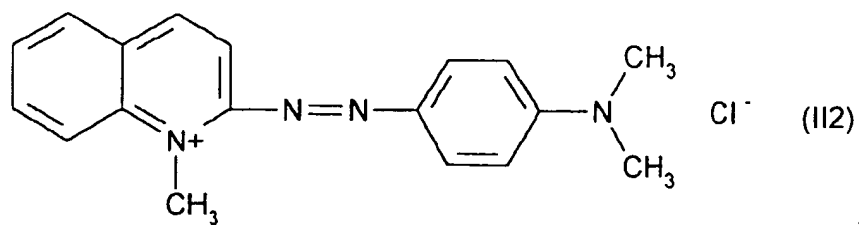
55

5



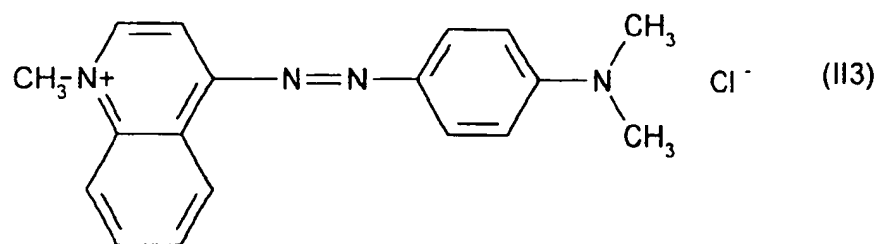
10

15



20

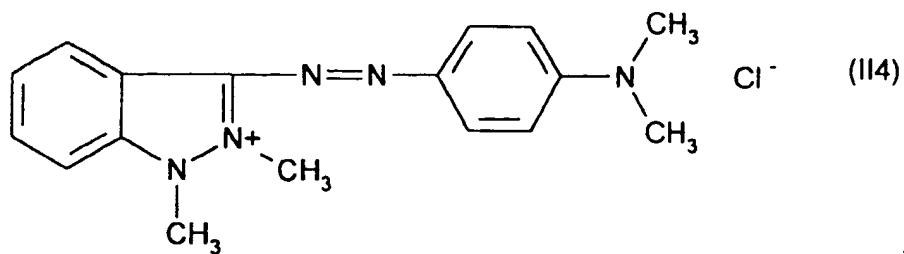
25



30

35

40

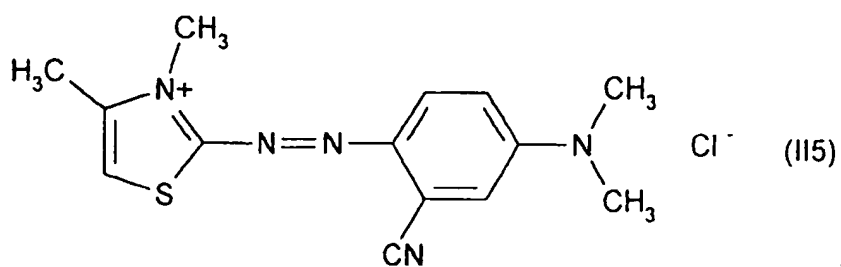


45

50

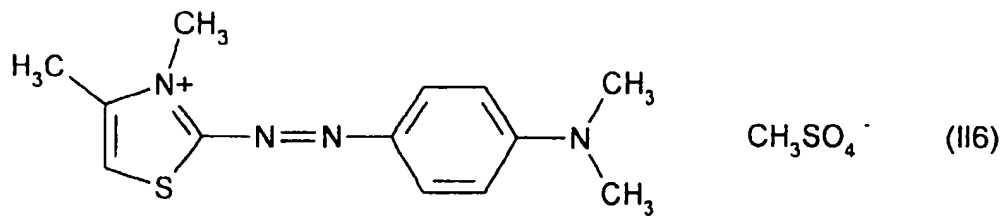
55

5



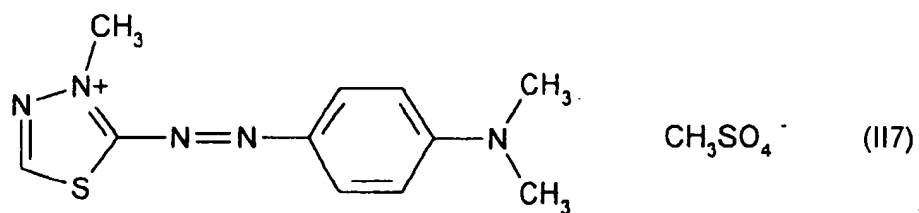
10

15



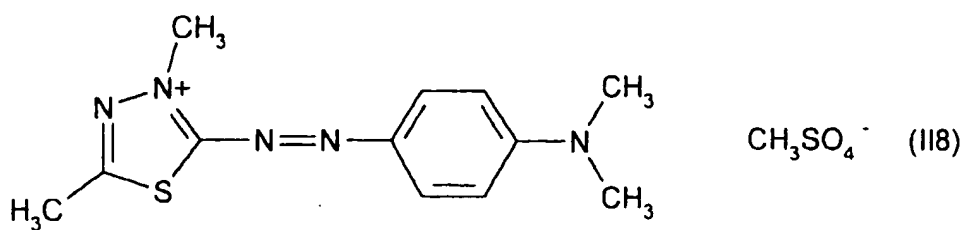
20

25



30

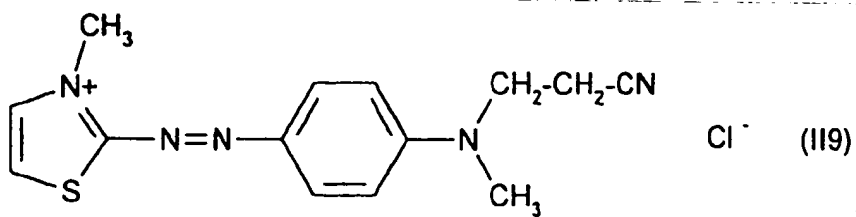
35



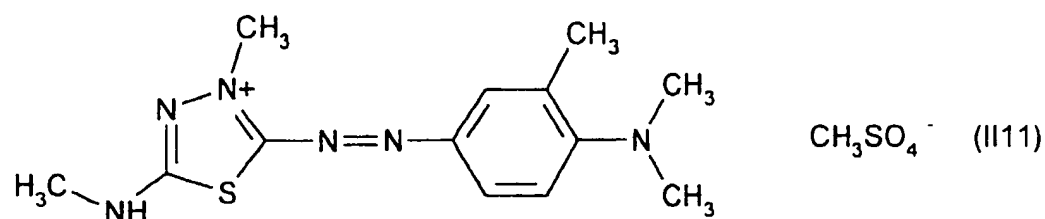
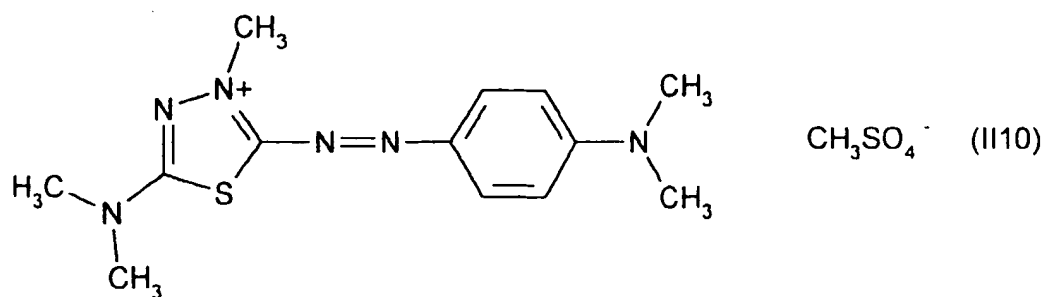
40

45

50

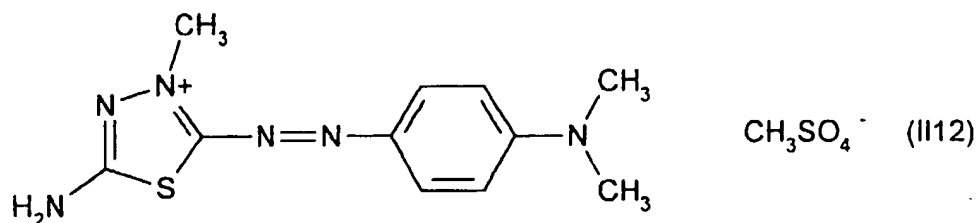


55



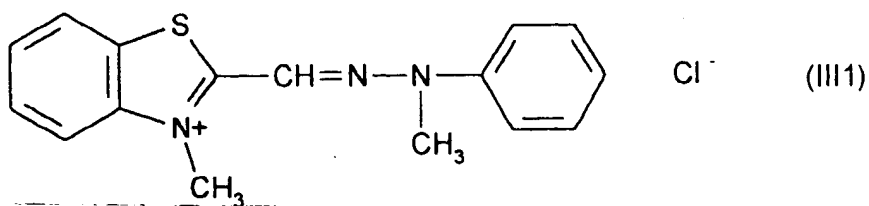
25

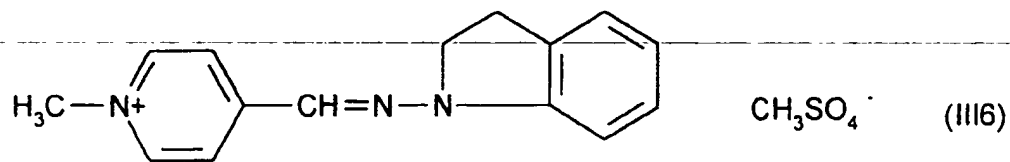
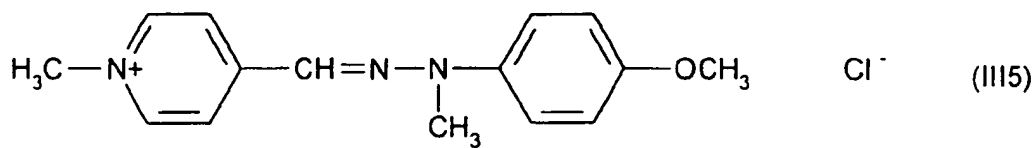
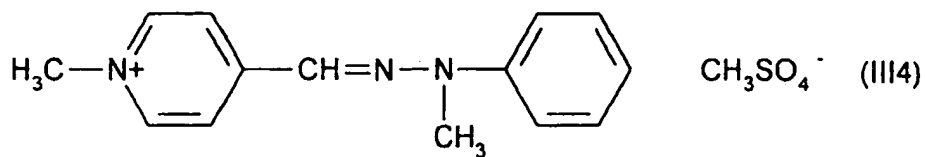
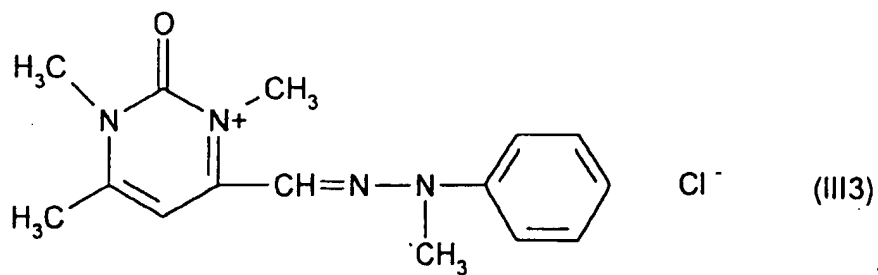
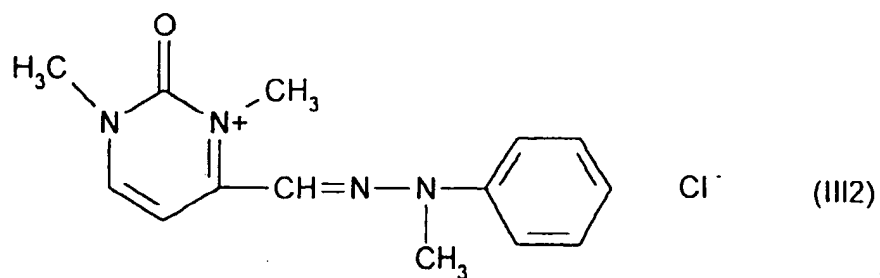
et

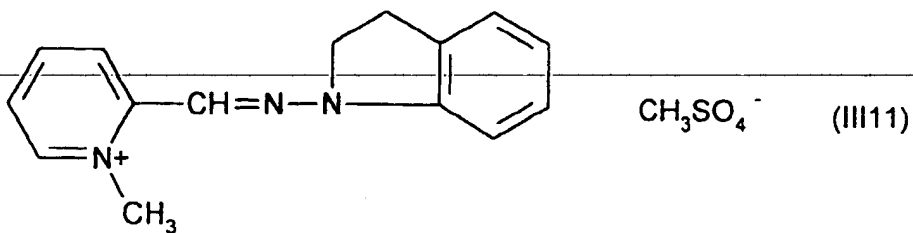
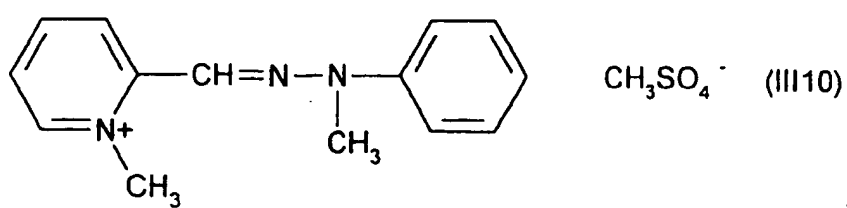
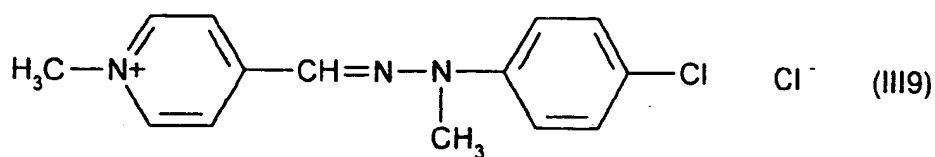
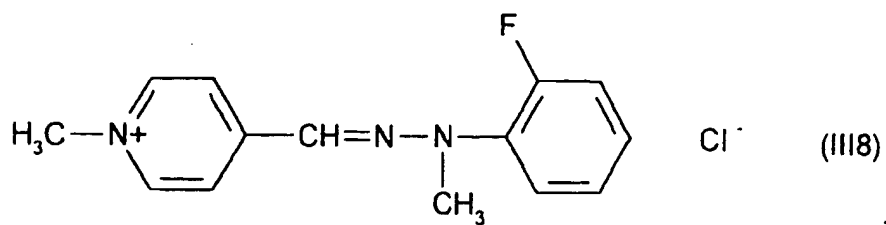
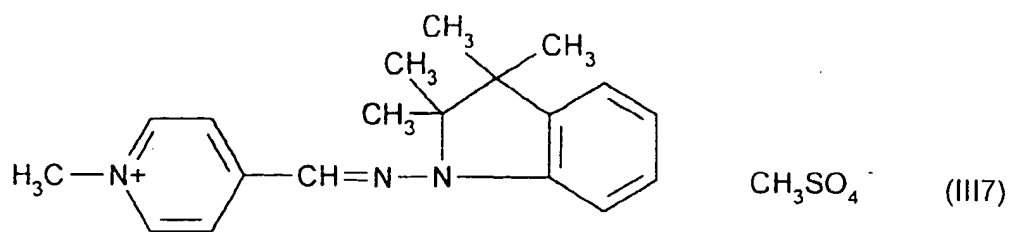


40

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

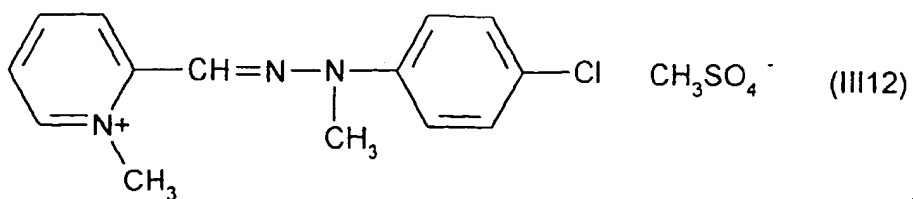






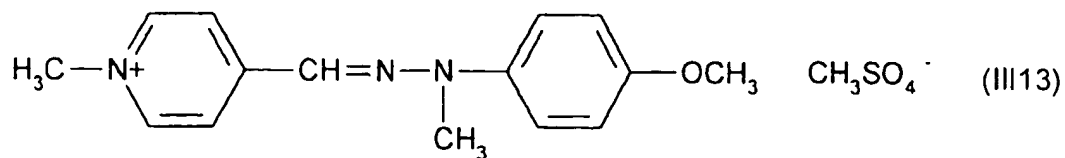


5



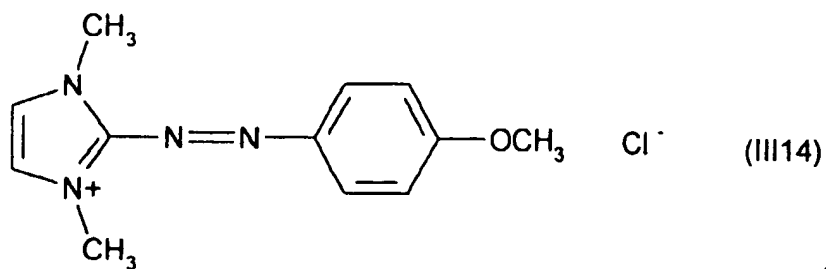
10

15



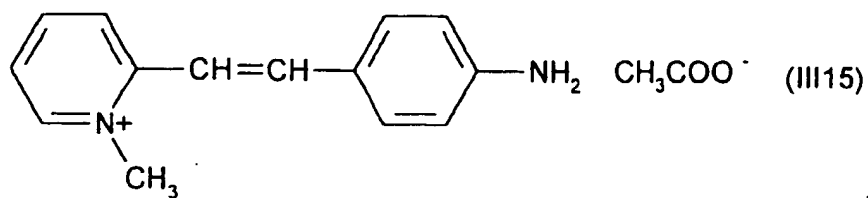
20

25



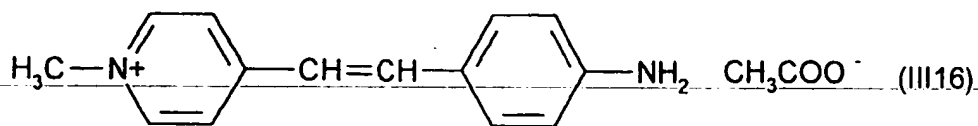
30

35



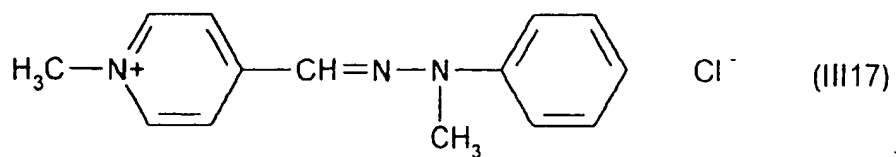
40

45

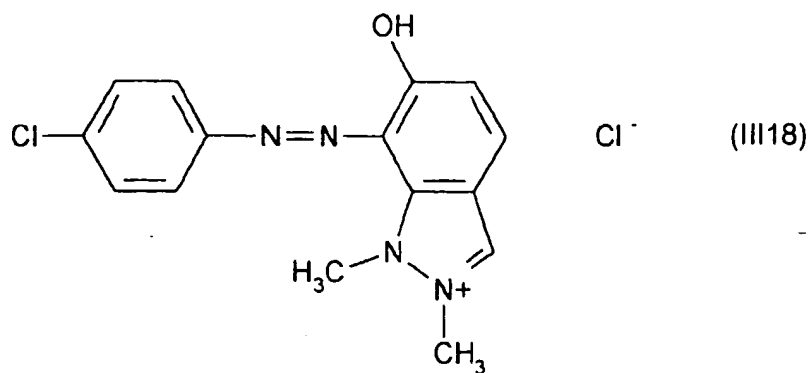


50

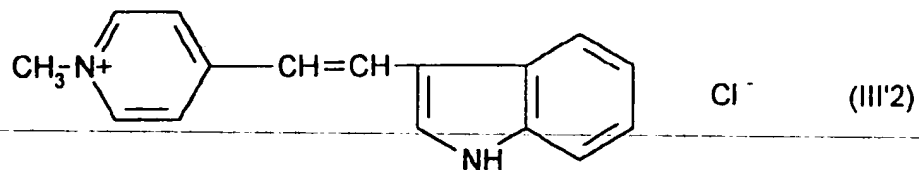
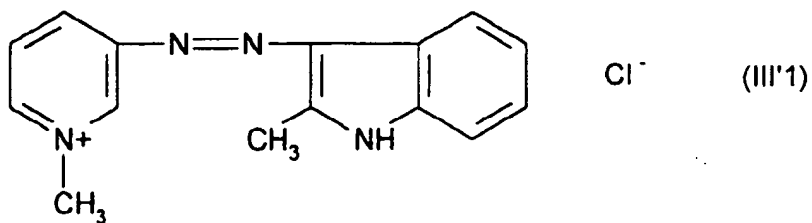
55



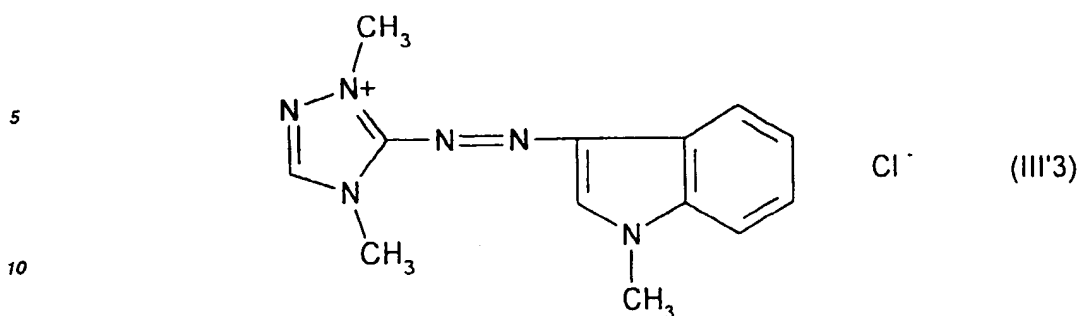
10 et



15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



et



- 15 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formules (I) et/ou (II) et/ou (III) et/ou (III') représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 30 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 5 et 12.
- 35 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 40 21. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 45 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (II), (III) et (III') tels que définis dans la revendication 1, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 50 23. Procédé de teinture selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formules (I), (II), (III) et (III') tels que définis dans la revendication 1 ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 55 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que la composition (A') se présente sous forme de poudre.
25. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la revendication 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante (B).
26. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition (A) telle que définie à la revendication 23, un second compartiment renferme une composition (A') telle que définie à la revendication 23 ou 24 et un troisième compartiment renferme une composition oxydante (B).



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 97 40 2863

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 4 025 301 A (G.LANG) 24 mai 1977  * revendications 1,12-14 * * colonne 3, ligne 43-54 * * exemples Q,AK * ---	1,2,7,8, 11,16-21	A61K7/13
X	EP 0 739 622 A (WELLA) 30 octobre 1996  * revendications 1,4,12,13 * * page 3, ligne 20-34 * * page 4, ligne 17-21 * -----	1-4,7,8, 10,12, 14,16-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		30 mars 1998	Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amène-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03/92) (P4/C02)